Dreiundfünfzigster Jahresbericht

des

Königlichen Realgymnasiums

zu

Bromberg.

Veröffentlicht **Ostern 1904** von dem Direktor **Kesseler.**

Inhalt:

1. **Einführung in die Chemie in schulgemäßer Behandlung.** I. Teil: Pensum der Ober-Sekunda am Königlichen Realgymnasium zu Bromberg. Von Professor Paul Schaube.
2. **Schulnachrichten** vom Direktor mit einem Nachwort zur Erinnerung an den Königlichen Provinzial-Schulrat und Geheimen Regierungsrat D. Polte.

Bromberg 1904.

Gruenauersche Buchdruckerei Otto Grunwald.

Progr.-Nr. 206.

Einführung in die Chemie

in

schulgemäßer Behandlung.

I. Teil:

Pensum der Ober-Sekunda am Königlichen Realgymnasium zu Bromberg.

Von Professor **Paul Schaube.**

Die vorliegende Arbeit ist ein Ergebnis des Unterrichts und gibt in mehr oder weniger ausführlicher Darstellung den vom Verfasser befolgten Lehrgang wieder. Sie ist speziell für seine Schüler bestimmt, um denselben Aufzeichnungen in den Stunden, sowie die allwöchentlich zur Durchsicht einzuliefernden häuslichen Ausarbeitungen zu ersparen. Da das erste Quartal des Schuljahres gerade hinreicht, um die Grundzüge der Kristallographie festzulegen, ist es bisher nie möglich gewesen, den Abschnitt über die Natur der Oxyde noch auf der Obersekunda zur Durchnahme zu bringen, was aber bei Wegfall der Ausarbeitungen vom Verfasser für möglich gehalten wird.

Metalle sind mit Ausnahme des Quecksilbers feste Körper von eigentümlichem Glanz (Metallglanz), undurchsichtig mit Ausnahme von Gold und Kupfer, die in sehr dünnen Blättchen das Licht grün durchscheinen lassen, gute Leiter für Wärme und Elektrizität.

Verhalten der Metalle beim Erhitzen an der Luft. Sauerstoff, Oxydation.

Versuch 1. Folgende Metalle: Magnesium, Zink, Zinn, Blei, Antimon, Kupfer werden unter Luftzutritt erhitzt.

1. Ein Stück Magnesiumdraht wird in eine Flamme gebracht — es entzündet sich und verbrennt mit äußerst intensivem, weißem Licht zu einem weißen Körper, Magnesiumasche, die zum Teil als Rauch aufsteigt und sich an einem darüber gehaltenen Glastrichter als sehr feines Pulver absetzt.

2. Ein Stück Zinkblech wird auf einem eisernen Löffel vor dem Gebläse oder auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt — es schmilzt, entzündet sich bei höherer Temperatur und verbrennt mit intensiv leuchtender bläulicher Flamme zu einer sehr lockeren Asche (lana philosophica der Alchimisten), die in der Hitze gelb, nach dem Erkalten rein weiß ist.

3. Ein zusammengefalteter Streifen Zinnfolie wird in die Flamme des geneigt gehaltenen Bunsenschen Brenners gebracht — die abschmelzenden herabfallenden Metallkügelchen verbrennen unter Erglühen zu weißer Asche.

4. Ein Stückchen Antimon wird auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt — es schmilzt und verwandelt sich an seiner Oberfläche in ein sehr feines Pulver, das sich zum Teil auf der Kohle als weißer Beschlag absetzt, zum Teil als Rauch aufsteigt. Läßt man die geschmolzene Kugel auf den Tisch fallen, so zerspringt sie in viele kleine Kügelchen, die radienartig auseinander fahren und unter Bildung weißen Rauches weiter verbrennen.

5. Ein Stück Blei wird in einem Blechlöffel in einer Flamme erhitzt — es schmilzt und überzieht sich mit einer gelblich-grauen Haut; schiebt man diese mittels eines Glasstabes bei Seite, so wiederholt sich der Vorgang an der spiegelnden Oberfläche, und man kann durch wiederholtes Wegnehmen der Haut die ganze Bleimasse in gelbliche Asche verwandeln.

6. Kupferfeile wird auf einem Porzellandeckel erhitzt — das Metall läuft bunt an, wird dunkler und verwandelt sich schließlich in schwarze Asche.

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß die Metalle beim Erhitzen an der Luft eine tiefgehende Veränderung erfahren: Sie verlieren Farbe, Glanz und Festigkeit und verwandeln sich in glanzlose, pulverförmige oder leicht zerreibliche Massen, die wir als Asche bezeichnen.

Magnesium, ein glänzendes, fast silberweißes, sehr leichtes Metall vom sp. G. 1,75, das an feuchter Luft allmählich seinen Glanz verliert, zähe und dehnbar, läßt sich zu Draht pressen und in dünne Bänder auswalzen, Verwendung zu Magnesiumfackeln und Magnesiumblitzlicht behufs Photographierens in dunklen Räumen.

Zink, ein stark glänzendes, bläulich weißes Metall vom sp. G. 7,1, bei gew. Temperatur und über 200° spröde, zwischen 100 und 150° aber geschmeidig und dehnbar, so daß es sich zu Blech und Draht auswalzen läßt, schmilzt bei 433°.

Zinn, ein fast silberweißes, stark glänzendes Metall vom sp. G. 7,3, läßt infolge seiner kristallinischen Struktur beim Biegen ein eigentümliches Geräusch (Zinnschrei) vernehmen, ziemlich weich und sehr dehnbar, so daß es sich zu papierdünnen Blättern (Zinnfolie od. Stanniol) auswalzen läßt, erst bei 200° spröde, schmilzt bei 228°.

Antimon, ein silberweißes, stark glänzendes Metall vom sp. G. 6,7, sehr spröde, von großblättrig-kristallinischem Bruch, läßt sich im Mörser zu feinem Pulver zerstoßen, schmilzt bei 430°.

Blei, ein sehr weiches mit dem Fingernagel zu ritzendes Metall von bläulich-weißer Farbe, zeigt auf frischer Schnittfläche starken Glanz, der aber beim Liegen an der Luft verschwindet, sp. G. 11,4, schmilzt bei 326°.

Kupfer, ein Metall von charakteristischer roter Farbe und starkem Glanz, sp. G. 8,9, ziemlich weich und sehr dehnbar, schmilzt bei etwa 1050°.

Nur 3 Metalle zeigen beim Erhitzen an der Luft keinerlei Veränderung und werden deshalb als *Edelmetalle* bezeichnet, diese sind Gold, Silber, Platin. Quecksilber verwandelt sich nahe seiner Siedetemperatur an der Luft sehr langsam in rote Asche und gilt deshalb als *Halbedelmetall*.

Zur Aufklärung des Verbrennungsvorganges benutzen wir die Wage, das wichtigste Instrument des Chemikers.

Versuch 2. Eisenpulver wird auf einem Asbestdeckel gewogen, verbrannt und nach dem Erkalten wieder gewogen — es ist schwerer geworden. Entsprechende Versuche mit anderen Metallen führen stets zu demselben Resultat: Die Asche eines Metalls ist schwerer als das Metall, aus dem sie hervorgegangen. Daraus folgt, daß die Metalle beim Erhitzen an der Luft aus dieser einen Stoff aufnehmen und sich mit demselben zu Körpern mit ganz anderen Eigenschaften verbinden. Um diesen eigenartigen Stoff näher kennen zu lernen, müssen wir versuchen, ihn aus der Asche wieder abzuscheiden; hierzu eignet sich die Quecksilberasche.

Versuch 3. Rote Quecksilberasche wird in einem Reagenzgläschen erhitzt — sie wird dunkler und an der innern Wandung des Gläschens setzt sich ein spiegelnder Ring von Quecksilber (Quecksilberspiegel) ab, ein in das Röhrchen gehaltener glimmender Span flammt hell auf. Die Quecksilberasche wird also beim Glühen in 2 Bestandteile zerlegt, nämlich in metallisches Quecksilber und in ein Gas, das die Eigenschaft hat, die Verbrennung lebhaft zu unterhalten; dasselbe ist farblos, geruchlos und geschmacklos, also durch keinen unserer Sinne wahrzunehmen, es heißt *Sauerstoff*, Oxygenium, und wir kommen zu folgendem Schluß: Die Veränderungen, welche Metalle beim Erhitzen an der Luft erfahren, sind stofflicher Natur und bestehen darin, daß das betreffende Metall sich mit Sauerstoff verbindet.

Dasselbe gilt von allen brennbaren Stoffen. Jede Verbrennung an der Luft ist eine Vereinigung mit Sauerstoff. Wir bezeichnen den Vorgang, bei dem sich ein Stoff mit Sauerstoff verbindet, als *Oxydation*, und die Produkte der Vereinigung als *Oxyde*. Magnesiumasche ist also Magnesiumoxyd, Zinkasche = Zinkoxyd, ebenso Kupferoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxyd. Desgleichen bezeichnen wir ein Metalloxyd als eine chemische Verbindung oder kurzweg als *Verbindung*, Metall und Sauerstoff als *Bestandteile* der Verbindung. Die Bestandteile einer Verbindung nennen wir, soweit sie sich nicht in weitere Bestandteile zerlegen lassen, einfach Stoffe oder *Elemente*, die Verbindungen *zusammengesetzte Stoffe*. Alle Metalle sind Elemente, desgleichen Sauerstoff; andere bekannte Elemente sind Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor. Man kennt gegenwärtig gegen 76 Elemente. Vorgänge, bei denen, wie bei der Verbrennung eines Metalls oder bei der Zerlegung der Quecksilberasche, Stoffe als solche verschwinden und an ihrer Stelle neue auftreten, werden *chemische Vorgänge* oder chemische Prozesse genannt. Der Verbrennungs- oder Oxydationsprozeß ist einer der wichtigsten chemischen Vorgänge.

Darstellung von Sauerstoff in größeren Mengen und Verbrennungsversuche mit demselben.

Um Sauerstoff in größeren Mengen darzustellen, wählen wir einen Körper, der besonders reich daran ist und denselben beim Erhitzen leicht abgiebt; ein solcher Körper ist das chlorsaure Kalium, das als glänzendes, blättrig-kristallinisches Pulver in den Handel kommt und bei Halsentzündungen medizinische Verwendung findet.

Versuch 4. Chlorsaures Kalium wird in einem Reagenzgläschen erhitzt — es schmilzt (bei 359°) und läßt bei weiterem Erhitzen eine deutliche Gasentwickelung erkennen. Ein an die Mündung des Gläschens gehaltener glimmender Span flammt hell auf, das entweichende Gas ist also Sauerstoff.

Gold, das dehnbarste von allen Metallen, fast so weich wie Blei, sp. G. 19,32, schmilzt bei 1045° zu einer grünlichen Flüssigkeit.

Silber, ein rein weißes, stark glänzendes Metall vom sp. G. 10,5, ziemlich weich, sehr dehnbar, schmilzt bei 950°.

Platin, das schwerste unter den bekannteren Metallen, sp. G. 21,4, grauweiß, sehr zähe und geschmeidig (Platindraht und Platinblech), schmilzt gegen 1770°.

Quecksilber, das einzige flüssige Metall, von silberweißer Farbe und sp. G. 13,6, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas, siedet bei 360° und wird bei —40° fest.

Asbest ist ein unverbrennliches Mineral von faseriger Struktur, das zur Herstellung feuerfester Zeuge verwendet werden kann.

Wir ändern den Versuch dahin ab, daß wir das chlorsaure Kalium mit etwa gleich viel pulverisiertem Braunstein mischen und erhitzen — es gibt in diesem Gemenge schon bei mäßigem Erwärmen seinen Sauerstoff ab, ohne zu schmelzen; es wird daher das Gemisch gewöhnlich zur Darstellung des Gases benutzt. Wir wenden hierbei einen mit Ableitungsrohr versehenen Glaskolben an und füllen mehrere Cylinder mit dem Gase, indem wir es mittels der „pneumatischen Wanne" über Wasser auffangen.

In einen Cylinder bringen wir ein Stück glimmende Holzkohle — sie verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen. Das Verbrennungsprodukt ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geschmack.

In einen zweiten Cylinder bringen wir mittels „Verbrennungslöffels" brennenden Schwefel — er verbrennt mit blendender blauer Flamme ebenfalls zu einem farblosen Gase von scharf stechendem Geruch.

In einem dritten Cylinder entzünden wir ein Stück sehr vorsichtig zwischen Fließpapier getrockneten Phosphor — er verbrennt mit blendender Flamme zu einem sehr lockeren weißen Pulver.

In den vierten Cylinder bringen wir eine Eisendrahtspirale, an deren unterem Ende glimmender Feuerschwamm befestigt ist — die Spirale verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen zu schwarzer Asche und schmilzt am Ende zu einer Kugel.

Diese Versuche zeigen, daß die Verbrennungen im reinen Sauerstoff mit größter Lebhaftigkeit vor sich gehen. Daß dabei große Mengen Wärme frei werden, beweist besonders der letzte Versuch mit der Drahtspirale.

Gesetz der konstanten Proportionen, Atom und Molekül.

Zwei Metalle, z. B. Blei und Antimon können in allen möglichen Gewichtsverhältnissen mit einander zusammengeschmolzen werden, wir nennen ihre Verbindung eine Legierung, deren Eigenschaften je nach dem Gewichtsverhältnis der beiden Metalle verschieden sind. Im Gegensatz hierzu zeigen die Oxyde der Metalle stets dieselben Eigenschaften, woraus wir schließen dürfen, daß auch ihre Zusammensetzung immer die gleiche ist. In der Tat haben genaue Wägungen ergeben, daß die Vereinigung eines Metalls mit Sauerstoff nach ein und demselben unveränderlichen Gewichtsverhältnis erfolgt. So vereinigen sich stets

24 G. Tl. Magnesium mit 16 G. Tl. Sauerstoff zu 40 G. Tl. Magnesiumoxyd,
200 G. Tl. Quecksilber mit 16 G. Tl. Sauerstoff zu 216 G. Tl. Quecksilberoxyd,
65 G. Tl. Zink mit 16 G. Tl. Sauerstoff zu 81 G. Tl. Zinkoxyd.

Dieselbe Gesetzmäßigkeit besteht für jede Vereinigung zweier Elemente mit einander, sofern sie unter den nämlichen Bedingungen erfolgt, und ist zuerst von Dalton im Anfange des 19. Jahrhunderts in dem Gesetze von den konstanten Proportionen zum Ausdruck gebracht worden. Sie findet eine Erklärung in der Annahme, daß bei der Vereinigung zweier Elemente sich stets eine bestimmte Anzahl kleinster Teilchen des einen Elements mit einer bestimmten Anzahl kleinster Teilchen des andern zu einem kleinsten Teilchen der Verbindung vereinigen. Die kleinsten Teilchen eines Elements, die in eine Verbindung eintreten, nennt man Atome, die durch Vereinigung von Atomen entstehenden kleinsten freien Teilchen der Verbindung Moleküle.

Um chemische Vorgänge und die Zusammensetzung chemischer Verbindungen in einfacher Darstellung zum Ausdruck zu bringen, hat man für die Atome der Elemente Abkürzungen eingeführt; diese sind für die bis jetzt in Betracht gezogenen Elemente folgende:

Magnesium = Mg	Silber (Argentum) = Ag
Zink (Zincum) = Zn	Platin (Platina) = Pt
Zinn (Stannum) = Sn	Eisen (Ferrum) = Fe
Antimon (Stibium) = Sb	Sauerstoff (Oxygenium) = O
Kupfer (Cuprum) = Cu	Schwefel (Sulfur) = S
Quecksilber (Hydrargyrum) = Hg	Kohlenstoff (Carbonium) = C
Gold (Aurum) = Au	Phosphor = P.

Braunstein ist ein in der Natur vorkommendes Mineral von dunkelgrauer bis schwarzer Farbe, das in der Technik mannigfache Verwendung findet.

Sauerstoff wird in neuerer Zeit in Stahlcylindern auf $\frac{1}{100}$ seines Volumens zusammengedrückt als „komprimierter Sauerstoff" in den Handel gebracht.

Mit Hülfe dieser Zeichen, die nicht für beliebige Mengen der betreffenden Elemente gebraucht werden dürfen, läßt sich der Verbrennungs- oder Oxydationsprozeß durch einfache Gleichungen veranschaulichen, z. B. für Magnesium

$$Mg + O \quad = MgO$$
d. i. 1 Atom + 1 Atom = 1 Molekül
oder 24 G.Tl. + 16 G.Tl. = 40 G.Tl.

MgO ist der Ausdruck oder die Formel für das Verbrennungsprodukt des Magnesiums also Magnesiumoxyd, desgleichen ZnO = Zinkoxyd, PbO = Bleioxyd, CuO = Kupferoxyd, HgO = Quecksilberoxyd. Bei der Verbrennung des Zinns verbindet sich 1 Atom oder rund 119 G.Tl. Sn mit 2 Atomen oder 2 × 16 G.Tl. O zu einem Molekül oder 151 G.Tl. SnO_2, Zinndioxyd (Zinnzweioxyd) gemäß der Gleichung

$$Sn + 2\,O = SnO_2,$$ ebenso
für Kohlenstoff: $C + 2\,O = CO_2$ (Kohlendioxyd)
und Schwefel: $S + 2\,O = SO_2$ (Schwefeldioxyd).

Die Verbrennung des Antimons erfolgt nach der Gleichung

$$2\,Sb + 3\,O = Sb_2O_3,$$

die Verbrennung des Phosphors nach der Gleichung

$$2\,P + 5\,O = P_2O_5,$$

Sb_2O_3 ist Antimontrioxyd (= dreioxyd),
P_2O_5 ist Phosphorpentoxyd (= fünfoxyd).

Die vorstehenden Formeln lassen erkennen, daß eine chemische Verbindung eine solche ist, deren Bestandteile in einem konstanten rationalen Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte stehen.

Die atmosphärische Luft, Stickstoff.

Aus der Verschiedenheit der Verbrennungserscheinungen an der Luft und im reinen Sauerstoff schließen wir, daß die Luft nicht aus reinem Sauerstoff besteht, sondern neben diesem noch einen Bestandteil enthält, der übrig bleibt, wenn wir einen Stoff z. B. Phosphor in einem abgeschlossenen Raume verbrennen.

Versuch 5. Ein Stück Phosphor wird auf einem Schwimmer über Wasser unter einer „tubulierten" Glasglocke, die im Ableitungsschlauch mittels Quetschhahns verschlossen ist, verbrannt — der Innenraum füllt sich mit weißem Rauch von P_2O_5, Phosphorpentoxyd, das sich allmählich im Wasser auflöst; das Wasser ist unter der Glocke gestiegen und nimmt nach dem Verlöschen des Phosphors etwa $^1/_5$ des ursprünglichen Luftvolumens ein. Der übriggebliebene Teil der Luft wird in einem Cylinder über Wasser gesammelt — ein in die Mündung desselben gebrachter brennender Span verlischt sofort, desgleichen würde ein in den Cylinder gebrachtes Tier unter Erstickungserscheinungen sterben. Dieses Gas, welches weder die Verbrennung noch die Atmung zu unterhalten vermag, führt den Namen Stickstoff (Nitrogenium = N). Es ist wie Sauerstoff farblos, geruchlos und geschmacklos, aber im Gegensatz zu diesem ein indifferenter Stoff, da es sich schwierig und direkt nur mit einigen wenigen Elementen verbindet. An sich nicht giftig, mäßigt es durch seine Anwesenheit in der Luft die stark oxydierende Wirkung des Sauerstoffs.

Sauerstoff zu $^1/_5$ Vol. und Stickstoff zu $^4/_5$ Vol. (nach Regnault und Bunsen = 20,95 bzw. 79,05 Volumprozent) sind die wesentlichen Bestandteile der Luft, die frei neben einander bestehen, also ein mechanisches Gemenge, keine chemische Verbindung darstellen. Außer diesen beiden Gasen enthält die Luft als nie fehlende Nebenbestandteile in wechselnden Mengen Wasserdampf, sowie Kohlendioxyd CO_2 zu 0,3—0,4 Vol.% und Spuren anderer zufällig auftretender Beimengungen.

Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom, Wasserstoff.

Ebensowenig wie Luft, ist Wasser ein Element, wie bis gegen Ende des 18. Jahrhunderts angenommen wurde, denn es läßt sich durch den elektrischen Strom in zwei verschiedenartige Bestandteile zerlegen.

Versuch 6. Man versieht die Enden zweier mit den Polen einer galvanischen Batterie verbundenen Kupferdrähte mit Platinblechen und bringt diese in angesäuertes

Wasser — sofort tritt an den Platinelektroden eine lebhafte Gasentwickelung auf. Wir fangen diese Gase im Hofmannschen Wasserzersetzungsapparat gesondert auf, es zeigt sich, daß in derselben Zeit am negativen Pol doppelt so viel Gas frei wird, als am positiven. Wir prüfen das in geringerer Menge entwickelte Gas mittels eines glimmenden Spanes, es erweist sich als Sauerstoff. Dann bringen wir an die geöffnete Mündung der anderen Röhre einen brennenden Holzspan — das Gas entzündet sich und verbrennt mit bläulicher schwach leuchtender Flamme. Dies Gas heißt Wasserstoff (Hydrogenium = H), es ist wie Sauerstoff und Stickstoff farblos, geruchlos und geschmacklos, unterscheidet sich aber von ihnen dadurch, daß es selbst brennbar ist.

Entwickelung von Wasserstoff in größeren Mengen und Versuche mit demselben, Atomgewicht.

Versuch 7. Zinkspäne werden im Wasserstoffentwickelungsapparat mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung gebracht — es tritt eine stürmische Gasentwickelung ein. Das frei werdende Gas verdrängt allmählich die über der Flüssigkeit befindliche Luft, nach einer Weile prüfen wir es, indem wir einen Teil in einem Reagenzglase über Wasser auffangen und an die Mündung einen brennenden Span bringen — das Gas entzündet sich und brennt mit ruhiger Flamme im Glase hinab, es ist also Wasserstoff. Wir führen mit dem Gase folgende Versuche aus:

1. Wir füllen mit demselben Seifenblasen — sie steigen schnell in die Höhe.

2. Wir füllen zwei Cylinder mit Wasserstoff, halten den einen mit der Mündung senkrecht nach unten, während wir den anderen aufrecht stellen, sodann führen wir nach einigen Augenblicken in jeden derselben eine brennende Kerze ein — sie verlischt in dem ersten, während sich das Gas an der Mündung entzündet, brennt aber im zweiten ruhig weiter, der Wasserstoff ist aus demselben verschwunden.

3. Wir lassen Wasserstoff durch die feine Öffnung eines ausgezogenen Glasröhrchens austreten, entzünden ihn und halten über die Flamme eine Glasglocke -- sie beschlägt sofort mit Wasser.

Diese Versuche lehren uns Folgendes:

1. Wasserstoff ist sehr leicht und entweicht aus einem aufrechtstehenden Gefäß mit großer Schnelligkeit, er wird daher zum Füllen von Luftballons benutzt. Er ist überhaupt der leichteste von allen Stoffen und zwar 14,43 mal so leicht als atmosphärische Luft, 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0,0896 g, 1 g des Gases erfüllt mithin einen Raum von 11,16 l. Man bezieht daher das specifische Gewicht der Gase auf Wasserstoff; hiernach ist das sp. G. des Sauerstoffs 16, das des Stickstoffs 14, das der Luft 14,43.

Nun befinden sich nach dem Gesetze von Avogadro von allen Gasen bei derselben Temperatur und demselben Druck in gleichen Volumen gleich viel kleinste freie Teilchen. Enthält z. B. 1 l Sauerstoff n kleinste Teilchen, so enthält auch 1 l Stickstoff und 1 l Wasserstoff n kleinste Teilchen. Da nun 1 l Sauerstoff 16 mal so schwer ist als 1 l Wasserstoff, so ist auch ein kleinstes Teilchen Sauerstoff 16 mal so schwer als ein kleinstes Teilchen Wasserstoff und ein kleinstes Teilchen Stickstoff 14 mal so schwer als ein kleinstes Teilchen Wasserstoff. Die kleinsten Teilchen der elementaren Gase sind aber, wie später gezeigt werden soll, aus 2 Atomen zusammengesetzte Moleküle, es ist demgemäß auch 1 Atom Sauerstoff 16 mal und 1 Atom Stickstoff 14 mal so schwer als 1 Atom Wasserstoff. 16 und 14 werden als die Atomgewichte des Sauerstoffs und Stickstoffs bezeichnet, indem man unter dem Atomgewicht eines Elementes die Zahl versteht, die angibt, wieviel mal so schwer 1 Atom eines Elementes ist als 1 Atom Wasserstoff. Man hat für alle Elemente die Atomgewichte ermittelt, die zugleich die Verbindungsgewichte d. h. die kleinsten Gewichtsteile der Elemente darstellen, die, auf das Gewicht des Wasserstoffatoms H = 1 bezogen, in Verbindungen eintreten.

Der zweite Versuch mit Wasserstoff lehrt uns, daß Wasserstoff, obschon selbst brennbar, die Verbrennung nicht unterhält.

Aus dem dritten Versuche endlich ersehen wir, daß das Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs Wasser d. i. Wasserstoffoxyd ist, und zwar verbinden sich bei der Vereinigung 2 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff zu 1 Molekül Wasser nach der Gleichung

$2H + O = H_2O$. Die Formel des Wassers ist also H_2O.

Knallgas. Mischt man 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff und bringt an das Gemenge eine Flamme, so erfolgt die Vereinigung der beiden Gase fast momentan unter sehr starker Explosion mit lautem Knall, man nennt daher ein solches Gemenge Knallgas. Man erhält es am reinsten durch Elektrolyse des Wassers, indem man die Bestandteile desselben gemeinsam auffängt.

Versuch 8. Wir zersetzen im Knallgasapparat Wasser durch den elektrischen Strom und leiten das frei werdende Gasgemisch in Seifenlauge — die gebildeten Blasen explodieren beim Annähern einer Flamme mit starkem Knall.

Bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff werden sehr große Mengen von Wärme frei; die Knallgasflamme ist die heißeste von allen durch Verbrennung erzeugten, man benutzt daher das Knallgasgebläse unter Anwendung des Daniellschen Hahnes, um sehr schwer schmelzbare Metalle wie Platin zum Schmelzen zu bringen.

Versuch 9. Wir erzeugen unter Anwendung von komprimiertem Sauerstoff und Leuchtgas (an Stelle des Wasserstoffs) eine Knallgasflamme und bringen in dieselbe eine Stahlnadel — sie verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen und schmilzt am Ende zu einer Kugel. Sodann bringen wir in die Flamme ein Stück gebrannten Kalk — dasselbe erglüht unter Verbreitung eines blendend weißen Lichtes (Drummondsches Kalklicht), das unter anderem zur Darstellung von Lichtbildern mittels Skioptikons Verwendung findet.

Wie die bisherigen Versuche gezeigt haben, erfolgt die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erst bei höherer Temperatur, jedoch läßt sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur erzielen, wenn man einen Wasserstoffstrom auf fein verteiltes Platin (Platinschwamm) richtet. Hierauf beruht die Einrichtung der Döbereiner Zündmaschine und der Selbstzünder an Gasglühlichtbrennern. Die Wirkung des Platinschwammes besteht in einer Beschleunigung der Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoff und Sauerstoff der Luft derart, daß durch die frei werdende Wärme das Platin ins Glühen gerät, und eine Entzündung des Wasserstoffs erfolgt. Das Metall erleidet hierbei keinerlei Veränderung, woraus folgt, daß wir es mit einer Kontaktwirkung zu tun haben, deren Stärke mit der Größe der Oberfläche des mit den Gasen in Berührung gebrachten Platins wächst. Wir bezeichnen einen Stoff, der auf einen chemischen Vorgang beschleunigend wirkt, ohne selbst in ihn einzutreten, als Katalysator und seine Wirkung als eine katalytische. Wie im vorliegenden Falle das Platin, so wirkt auch bei der Sauerstoffdarstellung aus einem Gemisch von chlorsaurem Kalium und Braunstein letzterer Stoff katalytisch, d. h. beschleunigend auf die Abgabe des Sauerstoffs, ohne dabei selbst eine Veränderung zu erfahren.

Chemische Verwandtschaft oder Affinität, Reduktion. Das Bestreben eines Elementes, sich mit einem andern zu verbinden, bezw. die Kraft, mit der ein Element ein anderes bindet, wird chemische Verwandtschaft oder Affinität genannt.

Wasserstoff besitzt eine sehr große Affinität zu Sauerstoff und kann dazu benutzt werden, um gewissen Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen.

Versuch 10. Wir leiten in einer Kugelröhre über schwarzes Kupferoxyd Wasserstoff und erhitzen es, nachdem wir uns von der Reinheit des ausströmenden Gases überzeugt haben — unter Erglühen geht das Oxyd in metallisches Kupfer über, während sich im vorderen Teile der Röhre Wasser niederschlägt. Wasserstoff hat sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds zu Wasser verbunden, Kupfer ist frei geworden nach der Gleichung

$$CuO + 2H = Cu + H_2O.$$

Dieser der Oxydation entgegengesetzte Vorgang, durch welchen einer Verbindung Sauerstoff entzogen wird, heißt Reduktion. Wasserstoff ist seinem chemischen Verhalten nach ein Reduktionsmittel, Kupfer ist in unserem Versuche das Reduktionsprodukt.

Knallgas entsteht auch, wenn dem Wasserstoff Luft beigemengt ist, daher ist beim Entzünden des dem Wasserstoff-Entwickelungsapparat entströmenden Wasserstoffs zur Vermeidung einer Explosion mit der größten Vorsicht zu verfahren und das Gas vor dem Entzünden stets erst in einem Reagenzglase auf seine Reinheit zu prüfen, ob es mit ruhiger Flamme in dem Gläschen hinabbrennt.

Natrium = Na und Kalium = K sind 2 merkwürdige Metalle von sehr geringem specifischem Gewicht 0,97 bzw. 0,86, bei gew. Temp. sehr weich, lassen sich leicht mit dem Messer schneiden, auf frischer Schnittfläche silberweiß, an der Luft bald matt anlaufend.

Zersetzung des Wassers durch Natrium und Kalium. Basen.

Versuch 11. Ein Scheibchen Natrium wird in einer Glasschale auf Wasser geworfen — es nimmt die Gestalt einer Kugel an, die auf dem Wasser unruhig hin und her fährt und dabei immer kleiner wird, bis sie schließlich ganz verschwindet. Der Umstand, daß die Natriumscheibe zu einer Kugel zusammenschmilzt, beweist, daß Wärme frei wird, und läßt auf einen chemischen Vorgang schließen.

Wir ändern den Versuch dahin ab, daß wir ein in ein Stück Drahtnetz eingewickeltes Scheibchen Natrium unter Wasser unter die Mündung eines mit Wasser gefüllten Reagenzglases bringen — es steigen Gasblasen auf und sammeln sich in dem Glase über dem Wasser an. Das Gas erweist sich als Wasserstoff, der nur aus dem Wasser stammen kann, und da gleichzeitig das Natrium verschwindet, schließen wir, daß das Metall für Wasserstoff eingetreten ist. Der Vorgang ist derart, daß im Wassermolekül H_2O für 1 Atom H ein Atom Na eintritt, so daß die Verbindung NaHO entsteht nach der Gleichung

$$H_2O + Na = NaHO + H.$$

NaHO ist seiner Zusammensetzung nach Natriumhydroxyd, es bleibt im Wasser gelöst und erteilt ihm besondere Eigenschaften. Die Lösung fühlt sich schlüpfrig an, schmeckt laugenhaft und färbt rotes Lackmuspapier blau, sie „reagiert" alkalisch. Dampfen wir die Lösung ein, so bleibt NaHO als weißer Körper zurück, der geschmolzen werden kann und in Stangen gegossen als Ätznatron in den Handel gebracht wird. Seine Auflösung in Wasser heißt Natronlauge.

Das Kalium unterscheidet sich in seinem chemischen Verhalten vom Natrium im wesentlichen durch seine größere Affinität zu den Elementen des Wassers. Wirft man ein Scheibchen Kalium auf Wasser, wobei wegen der am Ende der Reaktion häufig auftretenden Explosion die Schale mit einer Glasplatte zu bedecken ist, so wird bei seiner Berührung mit demselben soviel Wärme frei, daß der verdrängte Wasserstoff sich entzündet, wobei die Flamme durch verdampfendes Kalium violett gefärbt wird. Der Vorgang erfolgt wie beim Natrium nach der Gleichung: $H_2O + K = KHO + H.$

KHO, Kaliumhydroxyd, ist Ätzkali, seine Auflösung in Wasser Kalilauge, die wie Natronlauge sich schlüpfrig anfühlt, laugenhaft schmeckt und alkalisch reagiert, auch das Ätzkali ist ein weißer Körper, der in Stangen in den Handel kommt.

Hemmt man bei Anwendung des Natriums die Bewegung desselben, indem man es auf Fließpapier auf Wasser bringt, so tritt hier ebenfalls Selbstentzündung des Wasserstoffs ein, wobei die Flamme durch verdampfendes Natrium gelb gefärbt wird.

Kalium und Natrium heißen Alkalimetalle.

Ätzkali und Ätznatron — Alkalien.

Die Atomgruppe HO heißt Hydroxylgruppe.

KHO, Kali, und NaHO, Natron, sind ihrer chemischen Natur nach die wichtigsten Vertreter einer großen Gruppe von Verbindungen, nämlich der Basen, das sind Verbindungen von Metallen mit der Hydroxylgruppe HO.

Technisch finden die Alkalien Verwendung zur Herstellung von Seife aus Fett, sie verseifen Fette; die Schmierseife oder grüne Seife ist eine Kaliseife, die gewöhnliche Waschseife eine Natronseife.

Chlor.

Versuch 12. Wir übergießen in einem Reagenzglase chlorsaures Kalium mit Salzsäure — es entwickelt sich ein gelbgrünes Gas, das unter allmählicher Verdrängung der Luft in dem Glase emporsteigt. Dasselbe besitzt einen eigentümlichen Geruch, greift unsere Atmungswerkzeuge heftig an und ist sehr giftig. Sein langsames Emporsteigen läßt auf ein hohes specifisches Gewicht schließen, in der Tat ist das Gas 35,4 mal so schwer als Wasser-

---

Lackmus ist ein aus der Orseille- od. Lackmusflechte gewonnener Farbstoff, der, mit Gips und Kreide gemengt, in Würfel geformt in den Handel kommt. Seine Auflösung in Wasser bildet die Lackmustinktur.

stoff, also etwa $2^1/_2$ mal so schwer als atmosphärische Luft, es läßt sich daher in aufrecht stehenden offenen Cylindern ansammeln, indem man das Ableitungsrohr bis auf den Grund des Gefäßes führt. Dieses Gas ist **Chlor**, Cl = 35,4.

In Wasser ist Chlor zu 2—3 Volumen löslich; die Lösung, **Chlorwasser** (aqua chlori), zeigt Farbe und Geruch des freien Gases, das durch Erwärmen aus der Lösung wieder völlig ausgetrieben werden kann.

Darstellung des Chlors in größeren Mengen und Versuche mit demselben.

Versuch 13. Wir erwärmen in einer mit Ableitungsrohr versehenen Kochflasche haselnußgroße Stücke Braunstein mit roher Salzsäure, der ein wenig Wasser zugesetzt ist — es entwickelt sich reichlich Chlor. Wir füllen mit dem Gase mehrere Cylinder und bringen in den einen einen Bausch unechtes Blattgold, d. i. eine Legierung von Kupfer mit etwas Zink, — es entzündet sich und verbrennt unter Feuererscheinung und Entwickelung eines dicken gelblichen Rauches.

In einen zweiten Cylinder streuen wir fein pulverisiertes Antimon — es verbrennt ebenfalls und zwar mit glänzendem Funkenregen.

In den dritten Cylinder bringen wir mittels Verbrennungslöffels angewärmtes Natrium — je nach seiner Temperatur überzieht es sich entweder oberflächlich mit einem weißen Pulver, oder es entzündet sich und verbrennt mit gelblicher Flamme zu einem weißen Körper, der durch den Geschmack als Kochsalz erkannt wird.

Diese Versuche lehren uns, daß Chlor eine große Affinität zu Metallen hat. Metalle verbrennen im Chlor noch leichter als an der Luft, indem sie sich damit zu **Chloriden** verbinden, die Vereinigung erfolgt zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur. In unseren Versuchen entstehen also Kupferchlorid, Antimonchlorid und Natriumchlorid. Die Vereinigung des Natriums mit Chlor geht in der Weise vor sich, daß sich ein Atom Na mit einem Atom Cl zu einem Molekül NaCl verbindet nach der Gleichung

$$Na + Cl = NaCl.$$

NaCl ist Kochsalz.

Wasserstoffchlorid.

Versuch 14. Wir bringen in einen mit Chlor gefüllten Cylinder eine Wasserstoffflamme — sie brennt ruhig weiter mit fahlem Licht, der Cylinder füllt sich mit Nebel; wir schütteln den Inhalt mit Wasser — die Nebel verschwinden.

Sodann stülpen wir auf einen mit Chlor gefüllten Cylinder einen gleich großen mit Wasserstoff gefüllten. Kehren wir die Cylinder, ohne sie von einander zu entfernen, um, so sehen wir, wie das schwere Chlor aus dem einen in den andern hinüberfließt. Durch wiederholtes Hinundherneigen der Cylinder erreichen wir, daß die Gase sich gleichmäßig vermischen, was nach längerer Zeit auch bei ruhigem Stehen durch Diffusion erfolgen würde. Wir bringen nun an die Mündungen der von einander entfernten Cylinder einen brennenden Span — die Verbindung der beiden Gase erfolgt mit heftigem Knall. Ein Gemenge von gleichen Raumteilen Chlor und Wasserstoff führt daher den Namen **Chlorknallgas**.

Chlor hat also auch zu Wasserstoff eine große Affinität und verbindet sich direkt mit demselben zu **Wasserstoffchlorid** HCl nach der Gleichung H + Cl = HCl. Wasserstoffchlorid oder Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch, das an feuchter Luft Nebel bildet und sich in Wasser leicht auflöst.

Die Vereinigung des Chlors mit Wasserstoff erfolgt nicht nur unter dem Einfluß der Wärme, sondern auch durch Einwirkung des direkten Sonnenlichtes. Chlorknallgas kann durch die Sonnenstrahlen zur Explosion gebracht werden, im diffusen Tageslicht verbinden sich die beiden Gase allmählich, ohne Explosion, im Dunkeln gar nicht.

In einfacher Weise läßt sich die Wirkung der Sonnenstrahlen durch folgenden Versuch zeigen.

Versuch 15. Wir füllen eine Säureflasche völlig mit Chlorwasser, verschließen sie luftdicht mit einem Korke, durch den ein am oberen Ende umgebogenes Glasrohr bis auf den Grund der Flasche reicht, und setzen sie den direkten Sonnenstrahlen aus — alsbald steigen innerhalb der Flüssigkeit zahlreiche Gasbläschen auf und sammeln sich im oberen Teile der Flasche an, einen Teil der Flüssigkeit aus der Flasche verdrängend. Nach längerer

Zeit ist die Flüssigkeit farblos geworden, ein Zeichen, daß das Chlor daraus verschwunden; das freigewordene Gas erweist sich als Sauerstoff, der aus dem Wasser stammt. Das Chlor hat sich unter dem Einfluß des Sonnenlichtes mit dem Wasserstoff des Wassers zu HCl verbunden, das im Wasser gelöst bleibt, Sauerstoff ist frei geworden nach der Gleichung

$$H_2O + 2\,Cl = 2\,HCl + O.$$

Chlor ist bei Gegenwart von Wasser ein starkes Oxydationsmittel und wirkt infolgedessen bleichend und desinfizierend, d. h. es zerstört organische Farbstoffe und Krankheitserreger.

Versuch 16. Wir halten an die Mündung einer Chlorwasser enthaltenden Flasche einen Streifen angefeuchtetes blaues Lackmuspapier — es verliert seine blaue Farbe und wird bleich.

Chlor findet daher an Kali- oder Natronlauge gebunden im Fleckwasser zur Entfernung von Obstflecken aus Wäsche, und an Kalk gebunden im Bleichkalk zum Bleichen von Baumwolle und Leinen sowie zu Desinfektionszwecken ausgedehnte technische Verwendung.

Zusammensetzung der kleinsten frei existierenden Teilchen elementarer Gase.

Die Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff erfolgt, wie bereits erwähnt, nach der Gleichung $H + Cl = HCl$. Nun haben volumetrische Bestimmungen ergeben, daß sich 1 Vol. Chlor mit 1 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Wasserstoffchlorid verbindet, mithin liefert zufolge des Avogadroschen Gesetzes 1 kleinstes freies Teilchen Chlor mit einem kleinsten freien Teilchen Wasserstoff 2 kleinste Teilchen HCl; dies ist aber nur möglich, wenn 1 kleinstes Teilchen Chlor, desgleichen 1 kleinstes Teilchen Wasserstoff, aus je 2 Atomen bestehen, die kleinsten freien Teilchen sind also Moleküle von der Zusammensetzung Cl_2 und H_2. Die Gleichung, nach welcher die Vereinigung beider Gase erfolgt, muß also lauten

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl, \text{ nämlich } \begin{matrix}H\\|\\H\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\|\\Cl\end{matrix} = \begin{matrix}H-Cl\\+\\H-Cl.\end{matrix}$$

Dasselbe gilt für Sauerstoff und Stickstoff, deren kleinste Teilchen Moleküle von der Zusammensetzung O_2 bzw. N_2 sind. Die Gleichung, nach welcher sich die Bestandteile des Knallgases vereinigen, lautet demgemäß

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O, \text{ nämlich } \begin{matrix}H\\|\\H\end{matrix} + \begin{matrix}H\\|\\H\end{matrix} + \begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} = \begin{matrix}H-H-O\\+\\H-H-O,\end{matrix}$$

d. h. 2 Volumen Wasserstoff verbinden sich mit 1 Volumen Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf, vorausgesetzt, daß die Vereinigung bei 100° C erfolgt, was durch den Versuch bestätigt wird.

Ableitung des specifischen Gewichtes des Chlorwasserstoffs.

Aus den Atomgewichten $H = 1$ und $Cl = 35{,}4$ folgt, daß ein Molekül HCl 36,4 mal so schwer ist als 1 Atom Wasserstoff H, mithin 18,2 mal so schwer als 1 Molekül H_2, folglich ist nach dem Avogadroschen Gesetze auch 1 Vol. HCl 18,2 mal so schwer als 1 Vol. Wasserstoff, d. h. das specifische Gewicht des Wasserstoffchlorids ist 18,2, was durch genaue Wägungen bestätigt wird.

Die Zahl, welche angibt, wie viel mal so schwer das Molekül einer Verbindung ist als ein Atom Wasserstoff, also im vorliegenden Falle 36,4, heißt das Molekulargewicht der Verbindung, es ist gleich der Summe der Gewichte der im Molekül enthaltenen Atome, und es gilt der Satz: Das specifische Gewicht jeder gasförmigen Verbindung ist gleich ihrem halben Molekulargewichte.

Bei den elementaren Gasen fällt das specifische Gewicht mit dem Atomgewicht zusammen, da das Molekulargewicht das Doppelte des Atomgewichtes ist, wie $O = 16$, $O_2 = 32$; $N = 14$, $N_2 = 28$; $Cl = 35{,}4$, $Cl_2 = 70{,}8$.

Salzsäure.

Eine sehr bemerkenswerte Eigenschaft des Wasserstoffchlorids ist seine große Löslichkeit in Wasser. 1 Vol. Wasser löst bei mittlerer Temperatur etwa 450 Vol. dieses Gases, die Auflösung heißt Salzsäure. Die bei 15° gesättigte Lösung enthält 42,9 % HCl und hat das specifische Gewicht 1,212. Sie raucht an der Luft, indem HCl entweicht und mit der

---

Wasser kann also auf 3 fache Weise zerlegt werden:
1. durch den galvanischen Strom — Wasserstoff und Sauerstoff werden frei,
2. durch Kalium und Natrium — Wasserstoff wird frei,
3. durch Chlor — Sauerstoff wird frei.

Feuchtigkeit der Luft Salzsäurenebel bildet; es ist dieselbe Erscheinung, die wir beim Verbrennen von Wasserstoff in Chlor beobachteten.

Salzsäure fühlt sich hart an, schmeckt sauer und färbt blaues Lackmuspapier rot, sie reagiert sauer. Sie zeigt also das entgegengesetzte Verhalten wie die Natron- und Kalilauge.

Verhalten der Salzsäure zu einer Basis.

Versuch 17. Wir fügen in einem Becherglase zu Natronlauge Salzsäure — die Lösung erwärmt sich, die alkalische Reaktion wird abgeschwächt. Durch weiteres vorsichtiges Hinzufügen der Säure erreichen wir einen Punkt, wo die alkalische Reaktion gerade aufgehoben ist und die Flüssigkeit weder alkalisch noch sauer, sondern neutral reagiert — die Natronlauge ist mit Salzsäure neutralisiert. Die Lösung schmeckt weder laugenhaft noch sauer, sondern rein salzig; wir haben Kochsalz in Lösung.

Der Vorgang läßt sich in folgender Weise erklären: Das Metall Na der Basis tritt ein für den Wasserstoff H der Säure und bildet mit dem Rest Cl der Säure das Salz NaCl, der verdrängte Wasserstoff H verbindet sich mit der Hydroxylgruppe HO zu Wasser H_2O.

Gleichung: $NaHO + HCl = HHO + NaCl$

Basis + Säure = Wasser + Salz.

NaCl, Natriumchlorid, ist das Natriumsalz der Salzsäure, salzsaures Natrium. Lassen wir die Lösung verdunsten, so scheidet sich das Salz in Form von kleinen Würfeln aus.

Einige Versuche mit Kochsalz:

Versuch 18. 1. Wir erhitzen einen Kochsalzkristall in einem Reagenzgläschen — er zerspringt unter Knistern, er verknistert, indem mechanisch eingeschlossenes Wasser entweicht. Bei weiterem starken Glühen, ev. im Porzellantiegel vor dem Gebläse, schmilzt das Salz (bei 772°) und verdampft in der Weißglut ohne Zersetzung.

2. Wir bringen an einem gut ausgeglühten, mit Salzsäure befeuchteten Platindraht eine Spur Kochsalz in die nicht leuchtende Flamme des Bunsenschen Brenners — die Flamme wird intensiv gelb gefärbt. Diese „Flammenreaktion" zeigen alle Natriumverbindungen; ihre überaus große Empfindlichkeit zeigt folgendes Verfahren: Wir glühen den Platindraht so weit durch, daß er in der nichtleuchtenden Flamme keinerlei Färbung hervorbringt, ziehen darauf den abgekühlten Draht durch die Finger und bringen ihn aufs neue in die Flamme — sie wird wieder gelb gefärbt, ein Beweis dafür, daß an unseren Fingern Spuren von Natriumverbindungen haften, die durch keine anderen Reaktionen nachgewiesen werden können.

3. Wir bringen in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser, dessen Temperatur wir auf 18° C feststellen, 36 g Kochsalz zur Lösung unter zeitweiligem Umrühren mit dem Thermometer — die Temperatur sinkt um mehrere Grade. Beim Auflösen eines Salzes in Wasser wird Wärme verbraucht. Wir fügen noch etwa 3 g Kochsalz hinzu — es wird nichts mehr gelöst, die Lösung ist gesättigt. Wir erhitzen zum Sieden — die zugesetzten 3 g werden noch gelöst, ein weiterer Überschuß von Kochsalz bleibt ungelöst, die Siedetemperatur ist auf 105° gestiegen. Gelöste Stoffe bedingen eine Erhöhung der Siedetemperatur des Lösungsmittels. Im übrigen beweist der Versuch, daß Kochsalz in heißem Wasser wenig mehr löslich ist als in kaltem, die gesättigte Lösung enthält ungefähr 26 % NaCl.

Neutralisieren wir Kalilauge mit Salzsäure, so erhalten wir als Neutralisationsprodukt neben Wasser Kaliumchlorid KCl, das Kaliumsalz der Salzsäure, nach der Gleichung

$$KHO + HCl = HHO + KCl.$$

Kochsalz ist ein Nebenbestandteil des Meerwassers in verschiedener Konzentration, im toten Meere zu 22 %, im Mittelmeer zu 3,8, im atlantischen Ocean zu 3,6 in der Ostsee zu 0,5 %. In fester Form ausgeschieden in Steinsalzlagern (Staßfurt, Wieliczka, Kalusz, Inowrazlaw) als Steinsalz, regulär, fast stets ∞O∞, selten O, sehr vollkommen spaltbar parallel den Flächen des Hexaeders, typische Härte 2, d. h. es nimmt in der Härteskala die zweite Stelle ein, sp. G. = 2,1—2,2, farblos, aber oft rot, gelb, grau, selten blau und grün gefärbt, Glasglanz, durchsichtig, diatherman in hohem Grade, d. h. durchlässig für dunkle Wärmestrahlen.

Kaliumchlorid findet sich in der Natur als Sylvin und zwar in großen Ablagerungen über dem Steinsalz in Staßfurt in den sogenannten Abraumsalzen; es kristallisiert wie Steinsalz regulär in Hexaedern, deren Ecken meist durch die Flächen des Oktaeders abgestumpft sind.

Kaliumchlorid färbt die nichtleuchtende Flamme violett. Eine Kaliumverbindung kann neben einer des Natriums durch die Flammenreaktion nachgewiesen werden, wenn man die Flamme durch ein blaues Glas betrachtet — die gelben Strahlen werden durch dasselbe absorbiert.

Verhalten der Salzsäure zu einem Oxyd.

Versuch 19. Kupferoxyd wird in einem Reagenzglase mit Salzsäure erwärmt — es löst sich mit schön grüner Farbe auf.

Der Vorgang ist hier ein ähnlicher wie beim Neutralisieren der Natronlauge: Das Metall Cu des Oxyds tritt ein für den Wasserstoff der Säure und bildet mit dem Säurerest Cl ein Salz, der verdrängte Wasserstoff bildet mit dem Sauerstoff des Oxyds Wasser. Da sich nun mit O 2 Atome H verbinden, so muß auch Cu für 2 Atome H in 2 Molekülen HCl also in H_2Cl_2 eintreten und mit Cl_2 das Salz $CuCl_2$ bilden nach der Gleichung:

$$CuO + H_2Cl_2 = H_2O + CuCl_2$$

Oxyd + Säure = Wasser + Salz.

$CuCl_2$ ist Kupferchlorid, das Kupfersalz der Salzsäure, es bleibt im Wasser gelöst. Beim Eindampfen der Lösung erhält man es als festen Stoff von grüner Farbe.

Wie Kupferoxyd lösen sich auch andere Oxyde in Salzsäure unter Bildung des betreffenden Chlorids neben Wasser, z. B. HgO zu $HgCl_2$, Quecksilberchlorid; MgO zu $MgCl_2$, Magnesiumchlorid; ZnO zu $ZnCl_2$, Zinkchlorid; farblose Salze, die sich in Wasser wasserhell auflösen.

Wertigkeit der Elemente.

Unsere bisherigen Versuche haben ergeben, daß gewisse Elemente, wie Sauerstoff und Chlor, sich mit Wasserstoff verbinden, andere, wie Natrium, Kalium, Kupfer, für Wasserstoff eintreten. Die ersteren sind Nichtmetalle, Metalloide, die letzteren Metalle.

Ein Vergleich der beiden Verbindungen HCl und H_2O mit einander zeigt, daß die Metalloide Chlor und Sauerstoff in bezug auf Wasserstoff eine verschiedene atombindende Kraft besitzen, die wir als Wertigkeit bezeichnen. Wir unterscheiden 1-, 2-, 3- und 4wertige Metalloide, je nachdem 1 Atom derselben 1, 2, 3 oder 4 Atome Wasserstoff bindet. Chlor ist 1wertig = $\overset{I}{Cl}$, Sauerstoff ist 2wertig = $\overset{II}{O}$, ein 3wertiges Metalloid ist Stickstoff = $\overset{III}{N}$, der mit Wasserstoff die Verbindung NH_3 bildet, d. i. Ammoniak, ein farbloses Gas, das dem Salmiakgeist seinen scharfstechenden Geruch verleiht. Ein 4wertiges Metalloid endlich ist Kohlenstoff = $\overset{IV}{C}$, der mit Wasserstoff die Verbindung CH_4 bildet, Sumpfgas oder Grubengas, ebenfalls farblos, brennbar; verursacht, mit Luft gemischt, in Steinkohlenbergwerken die sogenannten schlagenden Wetter.

Auch die Metalle zeigen eine verschiedene Wertigkeit, und wir unterscheiden 1-, 2-, 3- und 4wertige Metalle, je nachdem 1 Atom eines Metalls für 1, 2, 3 oder 4 Atome Wasserstoff eintritt bzw. 1, 2, 3 oder 4 Atome eines einwertigen Metalloids wie $\overset{I}{Cl}$ bindet.

Kalium und Natrium sind einwertig, $\overset{I}{K}$, $\overset{I}{Na}$, denn sie treten sowohl im Wassermolekül H_2O mit je einem Atom für 1 Atom H ein: NaHO, KHO, als auch in der Salzsäure, und binden je 1 Atom Cl: NaCl, KCl; einwertig ist auch Silber $\overset{I}{Ag}$.

2wertig sind $\overset{II}{Mg}$, $\overset{II}{Zn}$, $\overset{II}{Cu}$, $\overset{II}{Pb}$, $\overset{II}{Hg}$ in den Verbindungen MgO, ZnO, CuO, PbO, HgO, die man sich aus Wasser H_2O durch Eintritt je eines Metallatoms für H_2 entstanden denken kann, desgleichen $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $PbCl_2$, $HgCl_2$ aus H_2Cl_2.

3wertig sind $\overset{III}{Sb}$ und Aluminium $\overset{III}{Al}$, ihre Oxyde sind Sb_2O_3 und Al_2O_3, ihre Chloride $SbCl_3$ und $AlCl_3$.

4wertig sind $\overset{IV}{Sn}$ und $\overset{IV}{Pt}$ in den Verbindungen SnO_2 und $SnCl_4$, Zinntetrachlorid, bzw. $PtCl_4$, Platintetrachlorid; (PtO_2 gibt es nicht).

Von einem einwertigen Element sagt man, es besitzt eine freie Affinität wie Cl—, ein zweiwertiges wie O= besitzt zwei, ein dreiwertiges wie N≡ besitzt drei freie Affinitäten, die im Molekül einer Verbindung durch die entsprechende Anzahl von Affinitäten gebunden sind, wie in H—Cl, Na—Cl, K—Cl oder auch im freien Chlormolekül selbst Cl—Cl, ebenso in H—O—H, K—O—H, Mg=O, Cu=O und O=O, desgleichen in N(—H)(—H)(—H) und N≡N.

In der Hydroxylgruppe HO ist nur eine Affinität des Sauerstoffs gebunden H—O—, sie ist eine ungesättigte Verbindung, die frei nicht existiert. Da sie noch eine freie Affinität besitzt, ist sie als eine einwertige Atomgruppe zu bezeichnen.

Verhalten der Salzsäure zu Metallen.

Versuch 20. In einem Reagenzglase wird ein Stück Zink mit Salzsäure übergossen — unter starkem Erhitzen tritt eine heftige Gasentwickelung auf, das Zink wird allmählich aufgelöst und verschwindet. Das Gas erweist sich als Wasserstoff, Zink ist dafür in die Säure eingetreten und zwar, da es 2wertig ist, 1 Atom Zn für 2 Atome H nach der Gleichung:

$$Zn + H_2Cl_2 = H_2 + ZnCl_2$$
Metall + Säure = Wasserstoff + Salz.

$ZnCl_2$, Zinkchlorid, das Zinksalz der Salzsäure, geht in Lösung und scheidet sich, falls die Salzsäure nur wenig mit Wasser verdünnt war, nach dem Erkalten in wasserhellen Kristallen des rhombischen Systems aus.

Außer Zink sind in Salzsäure leicht löslich Magnesium, Eisen, Aluminium:

$Mg + H_2Cl_2 = H_2 + MgCl_2$ (Magnesiumchlorid),
$Fe + H_2Cl_2 = H_2 + FeCl_2$ (Ferrochlorid),
$Al + H_3Cl_3 = 3H + AlCl_3$ (Aluminiumchlorid).

Da der Wasserstoff nur als H_2 frei wird, wäre die letzte Gleichung zu schreiben:

$$2\,Al + 6\,HCl = 3\,H_2 + 2\,AlCl_3.$$

Zinn ist nur in heißer konzentrierter Salzsäure löslich zu der Verbindung $SnCl_2$, Zinndichlorid, in welcher das Metall als 2wertig auftritt, — das Zinn ist also, wie auch einige andere Metalle, doppelwertig.

Unlöslich in Salzsäure sind die übrigen Metalle: Kupfer, Blei, Quecksilber, Antimon und die Edelmetalle.

Chloride können also auf doppeltem Wege gewonnen werden:

a) auf trocknem Wege durch Verbrennen des betr. Metalls im Chlor,
b) auf nassem Wege mittels Salzsäure und zwar
   1. durch Neutralisieren einer Basis,
   2. durch Lösen eines Oxyds,
   3. durch Lösen eines Metalls.

Die Salzsäure gehört ihrer chemischen Natur nach einer großen Klasse von Verbindungen an, nämlich den Säuren, die ohne Ausnahme Verbindungen mit Wasserstoff sind, der durch Metall ersetzt werden kann unter Bildung von Salzen. Ein Salz kann also aufgefaßt werden als Säure, deren Wasserstoff durch Metall ersetzt ist.

Schwefel, $\overset{II}{S} = 32$.

Schwefel ist ein bekanntes Handelsprodukt, er kommt in verschiedenen Formen in den Handel als Blockschwefel, Stangenschwefel und Schwefelblumen. Er ist blaßgelb (schwefelgelb), in kompakter Form hart und sehr spröde, beim Reiben negativ elektrisch.

Aluminium, ein zinnweißes Metall vom sp. G. 2,6, — gehört mit Magnesium, Kalium, Natrium zu den Leichtmetallen, das sind Metalle, deren specifisches Gewicht unter 5 liegt, — geschmeidig und dehnbar, von lebhaftem Glanz, an der Luft unveränderlich; nur in fein verteiltem Zustande als Aluminiumpulver oder Blattaluminium entzündbar, verbrennt es mit lebhaftem Glanze und unter Freiwerden großer Wärmemengen; schmilzt bei 700°.

Verhalten des Schwefels beim Erhitzen unter Luftabschluß, Gewinnung desselben.

Versuch 21. Ein Stück Schwefel wird in einem Reagenzglase vorsichtig erhitzt — es schmilzt bei 114,5° C zu einer bernsteingelben beweglichen Flüssigkeit. Bei weiterem Erhitzen wird die Flüssigkeit dunkel und dick, und bei 250° so zähe, daß sie sich nicht mehr aus dem Glase ausgießen läßt, über 300° wird sie wieder dünnflüssig und siedet bei 448°, sich in braungelben Dampf verwandelnd. Kühlt man den Schwefeldampf rasch ab, indem man ihn mit einem kalten Scherben in Berührung bringt, so geht er direkt in den festen Zustand über, indem er sich zu einem feinen Pulver (Schwefelblumen) verdichtet. Wir bezeichnen diesen Vorgang, bei dem ein in die Dampfform übergeführter Stoff aus diesem Zustande direkt in den festen übergeht, als Sublimation. Schwefelblumen sind sublimierter Schwefel. Läßt man dagegen den Schwefeldampf langsam abkühlen, so geht er wieder in eine Flüssigkeit über und der Schwefel durchläuft alle früheren Zustände in umgekehrter Reihenfolge, bis er wieder fest wird. Der Übergang aus der Dampfform eines festen oder flüssigen Stoffes in den flüssigen Zustand wird Destillation genannt. Blockschwefel ist destillierter Schwefel. Auf dem Verhalten des Schwefels bei höheren Temperaturen beruht die Art seiner Gewinnung und Reinigung.

Der Schwefel kommt frei in der Natur vor in der Nähe tätiger oder erloschener Vulkane, namentlich in großen Ablagerungen auf Sicilien bei Girgenti und zwar vermischt mit anderen erdigen Mineralien. Um ihn von diesen zu trennen, wird er in großen Meilern, die mit Erde bedeckt werden, ausgeschmolzen; dieser als Rohschwefel in den Handel gebrachte Schwefel wird zur Reinigung in Fabriken aus gußeisernen Retorten destilliert bzw. sublimiert. Indem man nämlich die Schwefeldämpfe in kalte Kammern leitet, verdichten sie sich an den Wänden zu Schwefelblumen; erst nachdem die Kammern durch den eintretenden Dampf hinreichend erwärmt sind, gehen die Dämpfe in den flüssigen Zustand über und liefern nach dem Erstarren den Blockschwefel; durch nochmaliges Schmelzen desselben und Gießen in konische hölzerne Formen erhält man den Stangenschwefel.

Verhalten des Schwefels zu Lösungsmitteln, oktaedrischer Schwefel.

Schwefel ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, einer schweren, das Licht stark brechenden, sehr leicht verdunstenden, farblosen Flüssigkeit von eigentümlichem, unangenehmem Geruch.

Versuch 22. Wir zerstoßen ein Stück Schwefel zu feinem Pulver und übergießen es in einem Becherglase mit Schwefelkohlenstoff — der Schwefel löst sich auf.

Wir stellen auf diese Weise eine gesättigte Lösung des Schwefels dar, die bei 22° C in 100 G. Tl. Schwefelkohlenstoff 46 G. Tl. Schwefel enthält, und filtrieren sie, wenn sie nicht klar sein sollte, durch ein nicht angefeuchtetes Filter. Mit einer Glasplatte bedeckt, lassen wir die Lösung zur Kristallisation stehen und finden nach einigen Tagen den Schwefelkohlenstoff verschwunden, den Schwefel aber in schönen durchsichtigen Formen des rhombischen Systems ausgeschieden; neben der Grundform P finden sich die Protopyramide $\frac{1}{3}$ P, das basische Pinakoid 0P, das Brachydoma $\breve{P}\infty$ und auch das Makropinakoid $\infty\bar{P}\infty$. Das specifische Gewicht dieses oktaedrischen oder rhombischen Schwefels ist 2,05. In denselben Formen tritt der in der Natur vorkommende Schwefel auf; der gewöhnliche Stangen- oder Blockschwefel ist nichts anderes als kristallinischer rhombischer Schwefel.

Andere Modifikationen des Schwefels.

Versuch 23. Schwefel wird in einem irdenen Gefäße zum Schmelzen gebracht, die beim Erkalten sich zuerst an der Oberfläche bildende Decke wird durchstoßen, und der noch flüssige Schwefel ausgegossen — die innere Wandung des Gefäßes ist ausgekleidet mit langen, biegsamen, durchsichtigen, bräunlich-gelben Nadeln des monoklinen Systems. Dieser monokline Schwefel hat ein geringeres specifisches Gewicht von 1,92 und schmilzt erst bei 120°, ist aber in denselben Lösungsmitteln wie der rhombische löslich. Diese Modifikation des Schwefels ist nicht beständig, die Nadeln werden bei gew. Temp. unter Wärmeentwickelung undurchsichtig, blaßgelb und specifisch schwerer und gehen unter Beibehaltung ihrer Form in ein Aggregat von rhombischen Pyramiden über, sie stellen Pseudomorphosen dar, die nur der äußeren Gestalt, nicht aber der inneren Beschaffenheit nach diese Kristallform haben. Umgekehrt werden Kristalle des oktaedrischen Schwefels beim Erhitzen über 100°, ohne ihn

zu schmelzen, auch trübe und gehen in die monokline Form über. Daraus folgt, daß jeder dieser beiden Formen ein Temperaturgebiet zukommt, in welchem sie beständig ist, während die andere dort unbeständig ist und sich in die erstere verwandelt. Das Gebiet des rhombischen Schwefels liegt bei niederen Temperaturen bis 98° aufwärts, das des monoklinen zwischen 98° und 120°, seinem Schmelzpunkte.

Eine dritte Modifikation ist der weiche plastische Schwefel.

Versuch 24. Wir gießen überschmolzenen Schwefel in dünnem Strahl in kaltes Wasser — er erstarrt zu einer weichen plastischen Masse von gelbbrauner Farbe und dem sp. G. 1,96. Behandelt man den plastischen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff, so löst er sich nur teilweise auf, es bleibt ein unlösliches Pulver zurück, das ist amorpher (gestaltloser) Schwefel; dieser ist auch in den Schwefelblumen enthalten, die zum größten Teile in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Bei 100° geht der amorphe Schwefel wieder in den gewöhnlichen über, der plastische ebenfalls nach einiger Zeit auch schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die verschiedenen Formen des Schwefels, die völlig in einander übergeführt werden können, heißen allotrope Modifikationen.

Verhalten des Schwefeldampfes bei verschiedenen Temperaturen.

Bestimmt man die Dichte des Schwefeldampfes bei 500°, so findet man dieselbe gleich 96, mithin ist das Molekulargewicht 192, d. h. ein Molekül ist 192 mal so schwer als 1 Atom Wasserstoff. Da nun 1 Atom S 32 mal so schwer ist als 1 Atom H, so besteht das Schwefelmolekül bei 500° aus 6 Atomen = S_6. Erhitzt man den Schwefeldampf über 500° hinaus, so nimmt seine Dichte beständig ab und wird über 1000° konstant gleich 32. Die Dampfdichte fällt also mit dem Atomgewichte zusammen, woraus folgt, daß das Schwefelmolekül bei Temperaturen über 1000° aus 2 Atomen besteht. Man bezeichnet eine solche mit der Temperatur fortschreitende Zersetzung, wie sie der Schwefeldampf zeigt, als Dissociation.

Da mit abnehmender Temperatur die Zusammensetzung der Schwefelmoleküle komplizierter wird, dürfen wir annehmen, daß sie im flüssigen und festen Schwefel noch atomreicher sind, und daß die Allotropie des Schwefels durch eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Moleküle bedingt ist.

Verhalten des Schwefels zu Metallen, Sulfide.

Versuch 25. 1. Wir reiben in einer Reibschale Quecksilber mit Schwefelblumen zusammen — die beiden Elemente verschwinden, indem sie sich mit einander zu schwarzem Schwefelquecksilber verbinden: $Hg + S = HgS$.

Erhitzen wir schwarzes Schwefelquecksilber in einem Reagenzgläschen, so sublimiert es, ohne zu schmelzen, und setzt sich an kälteren Stellen der Wandung als kristallinische, dunkelrote Masse (Zinnober) ab. Zinnober ist kristallinisches, das schwarze ist amorphes Schwefelquecksilber.

2. Wir bringen in ein Reagenzglas, in welchem sich Schwefel befindet, über denselben einen Bausch unechtes Blattgold und erhitzen den Schwefel zum Sieden — sobald die Schwefeldämpfe das Kupfer erreichen, verbrennt letzteres unter Erglühen zu Schwefelkupfer.

3. Wir erwärmen ein angefeuchtetes Gemenge von feinpulverisiertem Schwefel und Eisenpulver auf einem Asbestdeckel — unter lebhaftem Erglühen der Masse geht die Vereinigung des Schwefels mit dem Eisen vor sich, es entsteht Schwefeleisen.

Die ausgeführten Versuche zeigen die große Affinität des Schwefels zu Metallen. Wie Sauerstoff und Chlor verbindet sich auch Schwefel direkt mit den Metallen zu Verbindungen, die Sulfide genannt werden, also Quecksilbersulfid HgS, Kupfersulfid CuS und Ferrosulfid FeS.

Vorkommen der Sulfide in der Natur.

Metallsulfide sind in der Natur sehr verbreitet als Kiese, Blenden, Glanze. Die wichtigsten sind:

Eisenkies oder Schwefelkies, FeS_2, seiner Zusammensetzung nach Doppelschwefeleisen oder Eisendisulfid — im Gegensatz zu FeS Einfachschwefeleisen oder Eisenmono-

sulfid —, regulär, sehr formenreich, messingglänzend, hart, gibt am Stahl Funken, sp. G. = 4,9—5,2.

Kupferkies, $CuFeS_2$, tetragonal, dem Eisenkies in Glanz und Farbe ähnlich, aber weniger hart, läßt sich noch mit dem Stahl ritzen, sp. G. = 4,1—4,3, Strich schwarz, wobei man unter „Strich" die Farbe des Pulvers versteht, das entsteht, wenn man das Mineral auf einer Feile streicht.

Zinkblende, ZnS, regulär, Glasglanz, an sich farblos, doch meist verschiedenartig gefärbt, von der Härte des Kupferkieses, sp. G. = 3,9—4,2.

Merkurblende oder Zinnober, HgS, hexagonal, rot, Diamantglanz, wenig hart, mit dem Messer zu ritzen, sp. G. = 8—8,2.

Bleiglanz, PbS, regulär, bleigrau, metallglänzend, mild, mit dem Messer zu ritzen, sp. G = 7,3—7,6.

Antimonglanz oder Grauspießglanz, Sb_2S_3, rhombisch, bleigrau, auf den Spaltungsflächen stark glänzend, mild, H. = 2, wie Steinsalz, sp. G. = 4,6—4,7.

Kiese und Glanze zeigen Metallglanz, unterscheiden sich von einander hauptsächlich in der Härte, Blenden haben meist Glasglanz bis Diamantglanz, sind wenig hart.

Die genannten Mineralien sind Erze, d. h. Verbindungen mit Schwermetallen, deren specifisches Gewicht über 5 liegt; sie sind mit Ausnahme des Schwefelkieses von der größten Bedeutung für die Gewinnung der in ihnen enthaltenen Metalle.

Verhalten eines Sulfids zu Salzsäure, Schwefelwasserstoff.

Versuch 26. Wir übergießen in einem Reagenzglase Ferrosulfid mit Salzsäure — es entweicht ziemlich stürmisch ein farbloses, übel — nach faulen Eiern — riechendes Gas, es entsteht eine blaßgrüne Lösung.

Der Vorgang ist derselbe wie bei Einwirkung der Salzsäure auf ein Oxyd und verläuft nach der Gleichung:

$$FeS + H_2Cl_2 = H_2S + FeCl_2$$

Sulfid + Säure = Wasserstoffsulfid + Salz.

$FeCl_2$, Ferrochlorid ist das Ferrosalz der Salzsäure, von blaßgrüner Farbe, H_2S, Wasserstoffsulfid oder Schwefelwasserstoff, ist das entweichende übelriechende Gas vom spec. Gew. 17 entsprechend dem Molekulargewicht von $H_2S = 34$.

Chemisches Verhalten des Schwefelwasserstoffs.

Versuch 27. Wir entwickeln in einer Kochflasche, die mit Ableitungsrohr versehen ist, Schwefelwasserstoff in größerer Menge, füllen 1. damit einen Cylinder über Wasser und bringen an die Mündung des aufrechtstehenden Gefäßes einen brennenden Span — das Gas entzündet sich und verbrennt mit blauer Flamme unter Verbreitung eines stechenden Geruches, die Wandung des Gefäßes beschlägt, während das Gas hinabbrennt, mit Schwefel. Schwefelwasserstoff ist brennbar, die Verbrennungsprodukte sind SO_2 und H_2O gemäß der Gleichung:

$$H_2S + 3\,O = H_2O + SO_2$$

bzw. $$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,H_2O + 2\,SO_2;$$

bei ungenügendem Luftzutritt brennt der Wasserstoff allein weiter, Schwefel scheidet sich ab,

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + \underbrace{2\,S}.$$

2. Wir lassen das Gas durch die Spitze eines ausgezogenen Glasrohres austreten, entzünden es und bringen in die Flamme einen kalten Porzellandeckel — derselbe beschlägt mit feinem, gelbem Schwefelpulver. Durch den Porzellandeckel wird die Flamme unter die Entzündungstemperatur des Schwefels abgekühlt, Schwefel scheidet sich aus, Wasserstoff allein brennt weiter.

Jeder Stoff bedarf zu seiner Entzündung einer bestimmten Temperatur, „Entzündungstemperatur", und vermag unterhalb derselben nicht zu brennen.

3. Wir leiten in Wasser, mit dem eine Säureflasche etwa zu 1/3 ihres Volumens gefüllt ist, Schwefelwasserstoff; nach einer Weile schließen wir die Flasche mit der Hand und schütteln — die Hand wird kräftig angezogen, ein Zeichen, daß das über der Flüssigkeit angesammelte Gas von ihr absorbiert wird. Wir wiederholen das Verfahren, bis die Hand nicht mehr angezogen wird, das Wasser ist dann mit dem Gase gesättigt.

Schwefelwasserstoff ist in Wasser löslich und zwar zu 3—4 Volumen; die Lösung heißt Schwefelwasserstoffwasser, sie riecht stark nach dem entweichenden Gase, das durch Erwärmen der Lösung völlig ausgetrieben werden kann.

Versuch 28. Wir lassen Schwefelwasserstoffwasser in einem Becherglase offen an der Luft stehen — nach einiger Zeit tritt eine Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel auf, indem sich der Sauerstoff der Luft mit dem Wasserstoff von H_2S zu Wasser verbindet nach der Gleichung: $2\,H_2S + O_2 = 2H_2O + 2\,S.$

Fügen wir dagegen zur Lösung Chlorwasser, so tritt infolge der großen Affinität des Chlors zu Wasserstoff augenblickliche Trübung ein nach der Gleichung

$$H_2S + Cl_2 = 2\,HCl + S.$$

Aus den vorstehenden Versuchen schließen wir, daß die Affinität des Schwefels zu Wasserstoff nur eine geringe ist. In der Tat vereinigen sich die beiden Elemente direkt mit einander nur in kleinen Mengen, wenn man Wasserstoff durch siedenden Schwefel oder Schwefeldämpfe mit Wasserstoff gemengt über poröse Körper, wie Bimstein oder Ziegel leitet, die auf 500° erhitzt sind.

Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Natron- bzw. Kalilauge.

Schwefelwasserstoffwasser reagiert sauer, enthält also eine Säure, Schwefelwasserstoffsäure, deren Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann.

Versuch 29. Wir leiten Schwefelwasserstoff in Natronlauge — das Gas wird vollständig absorbiert, ohne daß die Lösung nach dem Gase riecht, es hat also eine Umsetzung stattgefunden, und zwar in der Weise, daß das Natrium sich mit dem Wasserstoff von H_2S austauscht nach der Gleichung

$$2\,NaHO + H_2S = 2\,HHO + Na_2S$$ (Natriumsulfid).

Ist alles NaHO zur Bildung von Na_2S verbraucht, so wird bei weiterem Einleiten von H_2S dieses sich mit Na_2S zu 2 NaHS verbinden, bzw. 1 Atom Na sich mit 1 Atom H austauschen nach der Gleichung: $Na_2S + H_2S = NaHS + NaHS$
$= 2\,NaHS.$

Diese Verbindung NaHS, die, abgesehen von einem Überschuß von H_2S, allein in Lösung ist, wenn die Lauge mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, ist Natriumhydrosulfid — entsprechend NaHO, Natriumhydroxyd —; desgleichen ist KHS Kaliumhydrosulfid und K_2S Kaliumsulfid.

K_2S und Na_2S können in Lösung erhalten werden, wenn wir von 2 gleichen Teilen Lauge den einen mit H_2S sättigen und dann mit dem andern mischen,

$$NaHO + H_2S = H_2O + NaHS$$
$$NaHS + NaHO = Na_2S + H_2O.$$

Na_2S und K_2S bzw. NaHS und KHS heißen Schwefelalkalien.

Verhalten des Schwefels beim Erhitzen an der Luft, Schwefeldioxyd und schweflige Säure.

Versuch 30. Wir bringen ein Stück Schwefel mittels einer „Tiegelzange" in die Flamme des Bunsenschen Brenners — der Schwefel schmilzt vermöge seines geringen Wärmeleitungsvermögens oberflächlich, entzündet sich und verbrennt, wie bereits beobachtet, mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd: $S + 2\,O = SO_2.$

Schwefeldioxyd SO_2 ist ein farbloses Gas von stechendem, erstickendem Geruch, giftig, sein Molekulargewicht ist 64, mithin sein specifisches Gewicht 32, das Gas ist also mehr als 2 mal so schwer als atmosphärische Luft, aber leichter als Chlor; es kann in einem „Verdichtungsapparat" durch Abkühlen auf —15° mittels Kältemischung zu einer Flüssig-

---

Wäßrige Lösungen von Stoffen zeigen nicht nur eine Erhöhung des Siedepunktes, sondern auch eine Erniedrigung des Gefrierpunktes. Wird zerstoßenes Eis mit Kochsalz oder anderen leicht löslichen Salzen zusammengebracht, so entsteht eine Lösung, deren Gefrierpunkt viel niedriger liegt als der des Wassers, und die Temperatur sinkt infolge des Wärmeverbrauchs beim Schmelzen des Eises einerseits und Lösen des Salzes anderseits beträchtlich unter 0°, sie geht bis zum Gefrierpunkt der entstehenden Lösung. Derartige Gemische heißen Kältemischungen. Mit Kochsalz kann man bis —18° gelangen, wenn man 3 Teile Eis auf 1 Teil Salz verwendet.

keit verdichtet werden oder auch bei gew. Temp. unter einem Druck von 2 Atmosphären. Die farblose Flüssigkeit erstarrt bei —76° kristallinisch und siedet bei —8°; beim Verdunsten absorbiert sie so viel Wärme, daß dadurch Quecksilber zum Gefrieren gebracht werden kann, und ein Teil der Flüssigkeit selbst erstarrt.

Verhalten zu Wasser.

In Wasser ist SO_2 leicht löslich, zu 50 Volumen bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar unter Wärmeentwickelung. Die Lösung riecht stark nach SO_2 und reagiert sauer, SO_2 hat sich mit Wasser verbunden zu H_2SO_3 d. i. schweflige Säure, die in freiem Zustande nicht existiert, d. h. es gibt keinen Stoff, von dem man sagen könnte, es ist schweflige Säure; sie ist nur in wäßriger Lösung enthalten. Wie SO_2 schon bei gew. Temp. entweicht, kann es durch Erwärmen vollständig ausgetrieben werden, wobei H_2SO_3 sich in seine Bestandteile H_2O und SO_2 spaltet:

$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2.$$

SO_2 ist also schweflige Säure ohne Wasser und wird als Anhydrid der schwefligen Säure oder Schwefligsäureanhydrid bezeichnet.

Versuch 31. Wir lassen eine flache Schale mit schwefliger Säure der Luft ausgesetzt längere Zeit stehen — nach einigen Tagen hat die Lösung den Geruch nach SO_2 vollständig verloren, schmeckt und reagiert aber dennoch sauer, auch nachdem wir sie längere Zeit erhitzt haben; schweflige Säure ist also verschwunden, an ihrer Stelle muß eine andere Säure aufgetreten sein, die dadurch entstanden, daß H_2SO_3 im Molekül aus der Luft noch 1 Atom Sauerstoff aufgenommen hat und in die Verbindung H_2SO_4 übergegangen ist,

$$H_2SO_3 + O = H_2SO_4$$

$$\text{bzw. } 2\,H_2SO_3 + O_2 = 2\,H_2SO_4.$$

H_2SO_4 ist Schwefelsäure. Zu ihrem Nachweis in der Lösung bewahren wir diese für einen späteren Versuch auf.

Die wichtigste chemische Eigenschaft der schwefligen Säure ist, wie der Versuch zeigt, ihre große Affinität zu Sauerstoff; sie ist, wie Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, ein starkes Reduktionsmittel und wirkt, wenn auch in anderer Weise als Chlor, bleichend und desinfizierend. Schweflige Säure wird zum Bleichen von Geweben aus Stroh, Seide und Wolle benutzt, da diese Stoffe von Chlor zu stark angegriffen werden, desgleichen zum „Ausschwefeln" von Fässern und Flaschen.

Wie H_2SO_3 zu H_2SO_4 kann auch SO_2 zu SO_3 oxydiert werden, aber nur bei Gegenwart katalytisch wirkender Stoffe.

Leitet man ein Gemisch von SO_2 und Sauerstoff über schwach erhitzten Platinschwamm, so verbinden sich beide zu SO_3, Schwefeltrioxyd. Dasselbe stellt in reinem Zustande eine farblose, leicht bewegliche, bei 46° siedende Flüssigkeit dar, die durch Abkühlen zu einer eisähnlichen, bei 15° schmelzenden Masse erstarrt. Die Flüssigkeit raucht stark an der Luft, indem verdunstendes SO_3 sich energisch mit der Feuchtigkeit der Luft zu H_2SO_4 verbindet, desgleichen löst SO_3 sich in Wasser unter heftigem Zischen zu Schwefelsäure,

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4.$$

SO_3 ist also das Anhydrid der Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid, wie SO_2 das der schwefligen.

In neuester Zeit hat man damit begonnen, SO_3 nach dem „Kontaktverfahren" technisch herzustellen.

Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure H_2SO_4 ist die wichtigste von allen Säuren. Das Ausgangsmaterial für ihre Herstellung bildet der Schwefel selbst oder Schwefelkies FeS_2. Diese Stoffe werden verbrannt, wobei aber FeS_2 nur einen Teil seines Schwefels abgibt; das entstehende SO_2 wird mit Wasserdampf und Luft in Kammern geleitet, deren Wände aus Bleiplatten bestehen — Bleikammern —, und hier wird die entstehende schweflige Säure in geeigneter Weise (mittels Salpetersäure) zu Schwefelsäure oxydiert. Die am Boden der Kammern sich ansammelnde Säure, Kammersäure, enthält noch gegen 40% Wasser; sie wird zunächst in offenen Bleipfannen, dann bei hinreichender Konzentration weiter in Glasballons oder Platinkesseln bis zum spec. Gew. 1,837 eingedampft und in diesem Zustande mit einem

Gehalt von etwa 8% Wasser als rohe englische Schwefelsäure in den Handel gebracht. Als solche stellt sie eine dicke, ölige Flüssigkeit dar, die wir schlechthin als konzentrierte Schwefelsäure bezeichnen.

Verhalten zu Wasser.

H_2SO_4 mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen.

Versuch 32. Wir fügen in einem Becherglase zu Wasser konzentrierte Schwefelsäure — die Lösung erhitzt sich sehr stark und wird unter Umständen siedend heiß, indem die Schwefelsäure sich begierig mit dem Wasser verbindet; daher darf man beim Verdünnen der Schwefelsäure mit Wasser zur Vermeidung explosionsartig auftretender Erscheinungen niemals Wasser in die Säure gießen. Läßt man konzentrierte Säure in einer Schale an der Luft stehen, so zieht sie schnell Feuchtigkeit an und wird wäßriger.

Schwefelsäure wird daher zum Trocknen oder Trockenhalten von festen Stoffen in „Trockenapparaten" verwendet, sowie zum Trocknen von Gasen z. B. Chlor mittels der „Woulffschen Flasche" oder „Trockentürmen", die mit Schwefelsäure durchtränkte Bimsteinstücke enthalten.

Die Affinität der Schwefelsäure zu Wasser ist so groß, daß sie vielen organischen Stoffen die Elemente des Wassers als H_2O entzieht.

Versuch 33. Auf einem umgekehrten Porzellandeckel durchtränken wir ein Stück Zucker mit konzentrierter Schwefelsäure — der Zucker färbt sich braun, die Farbe wird immer dunkler und geht allmählich in schwarz über, eine wäßrige Flüssigkeit sondert sich aus.

Zucker besteht aus den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff und enthält die beiden letzteren Elemente in dem Verhältnis, in welchem sie Wasser bilden, er ist ein Kohlehydrat von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$. Kommt er mit Schwefelsäure in Berührung, so entzieht diese ihm $H_{22}O_{11}$ als Wasser, schwarzer Kohlenstoff bleibt zurück, die Säure ist wäßrig geworden. Wie Zucker werden alle Kohlehydrate und ähnliche organische Stoffe durch Schwefelsäure verkohlt und organische Gewebe zerstört.

Wir können das Verhalten der Schwefelsäure zu Zucker dazu benutzen, um in einer Flüssigkeit Schwefelsäure nachzuweisen. Zucker ist ein Reagens auf freie Schwefelsäure, wie folgender Versuch beweist:

Versuch 34. Wir dampfen die Lösung von Versuch 31 auf dem „Wasserbade" mit etwas Zucker ein — schwarze Zuckerkohle bleibt im Rückstand.

Verhalten der Schwefelsäure zu einer Basis, Konstitution der Säure, Sulfate.

Versuch 35. Natronlauge wird in einem Becherglase mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert — die Lösung erwärmt sich stark. Der Vorgang ist derselbe wie beim Neutralisieren mit Salzsäure; das Metall der Basis tauscht sich mit dem Wasserstoff der Säure aus und bildet mit dem Säurerest SO_4 das Salz Na_2SO_4, die beiden H bilden mit je einer Hydroxylgruppe H_2O: $2\,NaHO + H_2SO_4 = 2\,H_2O + Na_2SO_4$.
Na_2SO_4 ist das Natriumsalz der Schwefelsäure, schwefelsaures Natrium, es bleibt im Wasser gelöst.

Fügen wir zu der neutral reagierenden Lösung noch so viel Schwefelsäure hinzu, als zur Neutralisation verbraucht wurde, so reagiert sie sauer, enthält aber keine freie Säure, H_2SO_4 hat sich mit Na_2SO_4 zu $Na_2H_2(SO_4)_2$ oder $2\,NaHSO_4$ verbunden, bzw. haben sich Metall und Wasserstoff zur Hälfte ausgetauscht,

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + NaHSO_4$$
$$= 2\,NaHSO_4.$$

$NaHSO_4$ wird seiner sauren Reaktion wegen saures schwefelsaures Natrium genannt. Durch Neutralisieren mit Natronlauge kann es offenbar wieder in das neutrale Salz übergeführt werden: $NaHSO_4 + NaHO = Na_2SO_4 + H_2O$.
Wollte man also umgekehrt Schwefelsäure (verdünnte!) mit Natronlauge neutralisieren, so würde zunächst alle Säure in das saure Salz und dieses durch weitere Lauge erst in das neutrale Salz übergeführt werden:

$$H_2SO_4 + NaHO = NaHSO_4 + H_2O$$
$$NaHSO_4 + NaHO = Na_2SO_4 + H_2O.$$

Dieses Verhalten der Schwefelsäure hängt zusammen mit ihrer Konstitution.

Die Schwefelsäure unterscheidet sich nämlich von der Salzsäure in zwei wesentlichen Punkten:

1. Sie enthält neben dem Wasserstoff außer dem Schwefel noch Sauerstoff, sie ist eine Sauerstoff- oder Oxysäure, während die Salzsäure überhaupt keinen Sauerstoff enthält und daher eine Wasserstoffsäure ist, wie auch H_2S;

2. enthält die Schwefelsäure 2 Atome H, die durch Metall ersetzt werden können; man nimmt an, daß diese mit je einem Atom O zur Hydroxylgruppe vereinigt sind, so daß die Säure auch geschrieben werden kann $SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ oder $SO_2(OH)_2$. Da nun die Säure die Hydroxylgruppe 2mal enthält, heißt sie eine 2basische Oxysäure, und sie bildet, je nachdem nur 1 Wasserstoffatom oder beide im Molekül durch ein einwertiges Metall ersetzt sind, 2 Reihen von Salzen, die Sulfate heißen, nämlich

$SO_2\left\{\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right. = NaHSO_4$, primäres schwefelsaures Natrium oder Mononatriumsulfat,
und $SO_2\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right. = Na_2SO_4$, sekundäres schwefelsaures Natrium oder Dinatriumsulfat.

Verhalten der Schwefelsäure zu einem Oxyd.

Versuch 36. Kupferoxyd wird in einem Reagenzglase mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und zur Beschleunigung der Reaktion etwas angewärmt — es löst sich mit blauer Farbe auf, indem sich das Metall des Oxyds mit dem Wasserstoff der Schwefelsäure austauscht:

$$CuO + H_2SO_4 = H_2O + CuSO_4.$$

$CuSO_4$, schwefelsaures Kupfer oder Kupfersulfat, ist das Kupfersalz der Schwefelsäure, es bleibt in Lösung und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in blauen Kristallen aus.

Verhalten der Schwefelsäure zu Metallen.

Versuch 37. Ein Stück Zinkblech wird in einem Reagenzglase mit verdünnter Schwefelsäure übergossen — es löst sich unter heftiger Wasserstoffentwickelung wie in Salzsäure auf:

$$Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4.$$

$ZnSO_4$, Zinksulfat, das Zinksalz der Schwefelsäure bleibt farblos gelöst und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in wasserhellen Kristallen aus.

Auf dem Verhalten der verdünnten Schwefelsäure zu Zink beruht die Darstellung des Wasserstoffs, wie sie in Versuch 7 ausgeführt wurde. Konzentrierte Schwefelsäure übt bei gew. Temp. keine Einwirkung auf Zink aus.

Versuch 38. Reine Kupferdrehspäne werden in einem Reagenzglase mit verdünnter Schwefelsäure übergossen — es findet keine Einwirkung statt, auch beim Erhitzen nicht. Kupfer ist unlöslich in kalter und heißer verdünnter Schwefelsäure. Wir erhitzen die Kupferspäne mit konzentrierter Schwefelsäure — alsbald macht sich eine Gasentwickelung bemerkbar, das entweichende Gas ist durch den Geruch als SO_2 erkennbar.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer müßte eigentlich Wasserstoff frei werden nach der Gleichung: $Cu + H_2SO_4 = H_2 + CuSO_4$,
der verdrängte Wasserstoff wird aber nicht frei, sondern wirkt reduzierend auf weitere Schwefelsäure unter Bildung von H_2O und H_2SO_3, welches letztere in H_2O und entweichendes SO_2 zerfällt,

$$H_2SO_4 + H_2 = H_2SO_3 + H_2O.$$

Vereinigen wir behufs Elimination von H_2 die beiden Gleichungen

$$\begin{array}{lrcl} & Cu + H_2SO_4 & = & H_2 + CuSO_4 \\ \text{und} & H_2SO_4 + H_2 & = & H_2SO_3 + H_2O \\ \hline \text{wir} & Cu + 2\,H_2SO_4 & = & CuSO_4 + \underbrace{H_2SO_3}_{H_2O + SO_2} + H_2O \\ \text{also} & Cu + 2\,H_2SO_4 & = & CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2. \end{array}$$

durch Addition, so erhalten wir

Auf dem Verhalten der Schwefelsäure zu Kupfer beruht die Darstellung der schwefligen Säure, wie folgender Versuch zeigt:

Versuch 39. Wir erhitzen in einer mit Ableitungsrohr versehenen Kochflasche Kupferdrehspäne mit konzentrierter Schwefelsäure und leiten das entweichende SO_2, nachdem es durch eine leere oder wenig Wasser enthaltende „Waschflasche" gegangen, um mitgerissene Schwefelsäureteilchen zurückzuhalten, in kühl gehaltenes Wasser — SO_2 löst sich in demselben zu schwefliger Säure.

Der mit nicht zu viel Wasser ausgekochte Rückstand liefert beim Erkalten der filtrierten Lösung schöne Kristalle von Kupfersulfat als Nebenprodukt.

Versuch 40. Wir lassen auf Blei einerseits kalte verdünnte, anderseits heiße konzentrierte Schwefelsäure einwirken — in keinem Falle wird das Metall gelöst. Blei ist nur in sehr konzentrierter heißer Schwefelsäure in geringer Menge löslich, daher die Anwendung von Bleikammern und Bleipfannen bei der Darstellung der Schwefelsäure.

Die Metalle zeigen also zur Schwefelsäure ein 3faches Verhalten; es gibt:

1. Metalle, welche von kalter verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung gelöst werden, wie Magnesium, Zink, Eisen;

2. Metalle, welche sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure unter SO_2-Entwickelung lösen, wie Kupfer, Silber, Quecksilber;

3. Metalle, welche in Schwefelsäure überhaupt nicht löslich sind, wie Blei, Gold, Platin.

Eigenschaften der wichtigsten schwefelsauren Salze.

1. Natriumsulfat, Na_2SO_4, findet als Glaubersalz (sal mirabile Glauberi), nach dem Arzt und Chemiker Glauber (1640) benannt, in der Medizin als abführendes Mittel Verwendung und ist auch technisch von hoher Bedeutung.

Versuch 41. Ein Glaubersalzkristall wird in einem Reagenzglase erwärmt — er schmilzt (bei 33°); bei weiterem Erhitzen beschlägt die Wandung des Glases mit Wasser — das Salz enthält also chemisch gebundenes Wasser, Kristallwasser.

Führen wir den Versuch in einer Porzellanschale aus und bringen das Wasser vollständig zum Verdampfen, so bleibt ein lockeres, weißes Pulver von wasserfreiem Salz übrig.

Da das Molekulargewicht des Natriumsulfats Na_2SO_4 für $Na = 23$, $S = 32$ und $O = 16$ gleich 142, das des Wassers H_2O gleich 18 ist, so ergeben genaue Wägungen und Berechnungen, daß im kristallisierten Glaubersalz 142 G. Tl. Na_2SO_4 mit 180 G. Tl. H_2O verbunden sind, also 1 Mol. Na_2SO_4 mit 10 Mol. H_2O; man sagt demnach: Glaubersalz kristallisiert mit 10 Molekülen Wasser, und zwar in Formen des monoklinen Systems, seine Formel ist $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$.

Läßt man einen Glaubersalzkristall an der Luft liegen, so überzieht er sich mit einem weißen Pulver und zerfällt nach längerer Zeit vollständig in ein solches unter Abgabe des Kristallwassers, das Salz verwittert.

Verhalten des Glaubersalzes zu Wasser.

100 Teile Wasser lösen bei 18° 48 Teile, bei 33° 327 Teile des kristallisierten Salzes. Erwärmt man eine bei 33° gesättigte Lösung höher, so scheidet sich ein Teil des Salzes als wasserärmeres von geringerer Löslichkeit aus — Glaubersalz besitzt seine größte Löslichkeit bei 33°.

Versuch 42. Wir lösen in 100 g Wasser 200 g Glaubersalz unter gelindem Erwärmen auf und lassen die Lösung, gegen Staub bedeckt, erkalten — es scheidet sich kein Salz aus, wir haben eine übersättigte Lösung, d. h. eine Lösung, die mehr Salz gelöst enthält als der betreffenden Temperatur entspricht. Wir entfernen nun die Bedeckung — alsbald scheidet sich ein Teil des Salzes aus, indem die Kristallisation von einzelnen Punkten radienartig fortschreitet. Die Ausscheidung des Salzes kann bei gew. Temp. nur dann erfolgen, wenn die Lösung mit Kristallteilchen (Keimen) von Glaubersalz in Berührung kommt; solche Keime müssen also im Staube der Luft enthalten sein, wenn auch nur in Spuren, da etwa 1 milliontel Gramm zur Ausscheidung noch hinreicht.

Natriumsulfat findet sich in der Natur in vielen Mineralwässern und kommt mit und ohne Kristallwasser auch in Ablagerungen vor, namentlich in Spanien.

2. Magnesiumsulfat, $MgSO_4 + 7\,H_2O$, rhombisch als Bittersalz, von bittersalzigem Geschmack, findet sich im Meerwasser und in vielen Mineralquellen, den sogenannten Bitterwässern, und dient wie Glaubersalz in der Heilkunde als abführendes Mittel.

Mit wechselndem geringerem Wassergehalt kommt das Magnesiumsulfat in größeren Ablagerungen bei Staßfurt als Kieserit vor.

Von den 7 Molekülen Kristallwasser, mit denen das Bittersalz kristallisiert, ist 1 Mol. fester gebunden als die übrigen 6 und entweicht erst bei 200°, die andern bei 150°, es heißt Konstitutionswasser.

3. Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7H_2O$, rhombisch als Zinkvitriol oder weißer Vitriol, farblos, die Kristalle stehen denen des entsprechend zusammengesetzten Bittersalzes sehr nahe, sind ihnen isomorph (gleichgestaltet), das Salz verwittert etwas beim Liegen an der Luft, findet unter anderem Anwendung in der Augenheilkunde.

4. Kupfersulfat, $CuSO_4 + 5H_2O$, triklin als Kupfervitriol oder blauer Vitriol, ist eins der ausgezeichnetsten Beispiele für das trikline System, da es leicht in wohlausgebildeten Kristallen auskristallisiert, enthält 1 Mol. Konstitutionswasser, das bei 200° entweicht.

Versuch 43. Ein Kupfervitriolkristall wird in einem Porzellantiegel erhitzt — er verwandelt sich unter Abgabe des Kristallwassers in ein weißes, wasserfreies Pulver, das sich beim Liegen an der Luft unter Aufnahme von Wasser wieder blau färbt. Umgekehrt verwittert das wasserhaltige Salz etwas beim Liegen an trockener Luft. Kupfervitriol findet zur Herstellung von galvanischen Elementen und in der Galvanoplastik vielfach Verwendung.

5. Ferrosulfat, $FeSO_4 + 7H_2O$, monoklin als Eisenvitriol oder grüner Vitriol, grün, verwittert etwas an trockener Luft, enthält 1 Molekül Konstitutionswasser, das erst bei 300° entweicht, wird im Laboratorium als Nebenprodukt bei der Darstellung von Schwefelwasserstoff H_2S aus Schwefeleisen FeS und verdünnter Schwefelsäure gewonnen:

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4.$$

Versuch 44. Ein Eisenvitriolkristall wird in einem Reagenzgläschen erhitzt — es verwandelt sich wie Kupfervitriol unter Abgabe seines Kristallwassers in weißes, wasserfreies Salz, bei stärkerem Glühen wird es braunrot, sauer reagierende Dämpfe entweichen, ein Beweis, daß das Salz eine Zersetzung erleidet, indem 2 Mol. $FeSO_4$ sich in Fe_2O_3, SO_2 und SO_3 zerlegen. Leitet man die Dämpfe in Wasser, so erhält man ein Gemisch von schwefliger Säure H_2SO_3 und Schwefelsäure H_2SO_4; das rote Pulver ist Fe_2O_3, Eisenoxyd.

Wird dagegen Eisenvitriol unter Luftzutritt erhitzt, geröstet, so nehmen 2 Mol. des Salzes noch 1 O auf unter Bildung von $Fe_2S_2O_9$, Vitriolstein, der sich bei stärkerem Glühen unter Luftabschluß glatt in Fe_2O_3 und $2SO_3$ zerlegt:

$$2FeSO_4 + O = Fe_2S_2O_9$$
$$Fe_2S_2O_9 = Fe_2O_3 + 2SO_3.$$

Auf dem Verhalten des Eisenvitriols beim Erhitzen beruht die älteste, ins 14. Jahrhundert zurückreichende Darstellung der Schwefelsäure, sowie die Gewinnung des Nordhäuser Vitriolöls oder der rauchenden Schwefelsäure bis in die neuere Zeit.

Das Nordhäuser Vitriolöl oder die rauchende Schwefelsäure ist Säure, die ihr Anhydrid SO_3 im Überschuß gelöst enthält; das Rauchen wird durch entweichendes SO_3 bewirkt, das, wie bereits erwähnt, an der Luft Nebel bildet. Rauchende Schwefelsäure.

Das bei der Darstellung der Säure als Nebenprodukt erhaltene Eisenoxyd Fe_2O_3 findet unter dem Namen Colcothar oder caput mortuum technische Verwendung als Malerfarbe und Poliermittel.

Versuch 45. Kochsalz wird in einem Reagenzglase mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen — unter starkem Erwärmen der Mischung macht sich eine ziemlich stürmische Gasentwickelung bemerkbar, das sauer reagierende, an der Luft Nebel bildende Gas wird durch den Geruch als Wasserstoffchlorid erkannt. Das Natrium eines Moleküls $NaCl$ tritt für 1 H eines Moleküls H_2SO_4 ein und bildet mit dem Rest der Säure das Salz $NaHSO_4$, der verdrängte Wasserstoff H verbindet sich mit Cl zu HCl, das gasförmig entweicht: Verhalten der Schwefelsäure zu einem Salz.

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4.$$

Leitet man das entweichende Gas in Wasser, so erhält man Salzsäure.

Die Darstellung der Salzsäure kann auf 2fache Weise erfolgen:

1. Kochsalz wird in einer mit 2 mal rechtwinklig gebogenem Ableitungsrohre versehenen Kochflasche mit nahezu konzentrierter Schwefelsäure übergossen und, nachdem die Entwickelung nachgelassen, erwärmt. Das entweichende Gas wird, nachdem es in einer wenig Wasser enthaltenden Waschflasche gewaschen, in kühl gehaltenes destilliertes Wasser geleitet.

2. Kochsalz wird mit zur Hälfte verdünnter Schwefelsäure aus einer Retorte destilliert, und die entweichenden Dämpfe werden in einer kühl gehaltenen Vorlage verdichtet.

Im ersten Falle entweicht HCl gasförmig, und man erhält eine sehr reine Säure, die bei vollständiger Sättigung des Wassers etwa 40 %ig ist. Im zweiten Falle bleibt HCl in dem zur Verdünnung der Schwefelsäure verwandten Wasser gelöst, es destilliert Salzsäure über, die höchstens 20 %ig ist, entsprechend dem Verhalten der Salzsäure bei der Destillation.

Unterwirft man nämlich eine sehr starke Salzsäure der Destillation, so geht anfangs HCl gasförmig mit wenig Wasser weg, die Temperatur steigt allmählich auf 110° und bleibt dann konstant, woraus folgt, daß eine Säure von konstanter Zusammensetzung übergeht, nämlich mit 20 % Wasser. Wollte man umgekehrt eine stark verdünnte Säure der Destillation unterwerfen, so würde anfangs vorwiegend Wasser mit wenig HCl übergehen, bis bei 110° wieder eine 20 %ige Säure destilliert.

Vergleichen wir hiermit das Verhalten der Schwefelsäure bei der Destillation.

Verhalten der Schwefelsäure bei der Destillation.

Unterwirft man die rohe englische Schwefelsäure der Destillation, so geht anfangs wäßrige Säure über (1/3 des Destillats), die Temperatur steigt bis auf 330°, es destilliert nun fast reine Schwefelsäure mit ungefähr 1,5% Wasser über. Will man dieser Säure den letzten Rest Wasser entziehen, so kühlt man sie auf —35° ab, dann scheiden sich farblose Kristalle aus, die bei + 10,5° schmelzen, das ist die wasserfreie Schwefelsäure, die beim Erhitzen auf 40° schon eine teilweise Zersetzung in H_2O und SO_3 erleidet, welches letztere in Form weißer Dämpfe entweicht. Mit Zunahme der Temperatur schreitet die Zersetzung (Dissociation) fort, bei 200° fängt die Säure an zu sieden, und bei 330° destilliert wieder eine Säure mit 1,5% Wasser.

Die Salzsäure ist also im Vergleich zur Schwefelsäure eine sehr flüchtige Säure und wird daher zur Darstellung von Wasserstoff mittels Zink, sowie von H_2S mittels Schwefeleisen gewöhnlich nicht benutzt, sondern an ihrer Stelle verdünnte Schwefelsäure.

Salpeter.

Salpeter ist ein Salz von salzig-kühlendem Geschmack, das in Pulverform in den Handel gebracht wird und zum Pökeln des Fleisches, hauptsächlich aber zur Bereitung des Schießpulvers ausgedehnte Anwendung findet.

Versuch 46. Wir fügen in einem Becherglase zu 100 ccm Wasser 30 g Salpeter — er löst sich nahezu auf, wir haben eine gesättigte Lösung. Kühlen wir dieselbe ab, so scheidet sich ein Teil des Salzes aus, denn bei 0° sind in 100 ccm Wasser nicht mehr als 13 g löslich; erhitzen wir dagegen die Lösung, so vermag sie erheblich mehr von dem Salze aufzunehmen, da bei 100° 244 g löslich sind.

Salpeter ist also in Wasser leicht löslich, und zwar in heißem in erheblich größeren Mengen als in kaltem. Beim Erkalten bzw. Verdunsten der Lösung kristallisiert er in Formen des rhombischen Systems aus, und zwar ohne Kristallwasser.

Bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz wird zunächst 1 Atom H derselben durch Na ersetzt, die anfangs stürmisch verlaufende Reaktion läßt bald nach und kommt zum Stillstand, indem zwischen den vorhandenen 4 Verbindungen, nämlich NaCl und H_2SO_4 einerseits und $NaHSO_4$ und HCl anderseits sich ein gewisser Gleichgewichtszustand herausstellt; wenn dieser aber durch Erwärmen des Gemisches und Ableiten des HCl bzw. der Salzsäuredämpfe aufgehoben wird, geht die Umsetzung weiter, bis alles H_2SO_4 in $NaHSO_4$ übergeführt ist; dann hört auch bei einem Überschuß von Kochsalz ein weiteres Freiwerden von HCl auf. Erst bei erheblich höherer Temperatur tritt $NaHSO_4$ mit weiterem NaCl in der Weise in Wechselwirkung, daß auch das zweite Wasserstoffatom der Schwefelsäure durch Na ersetzt wird nach der Gleichung

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl.$$

Zur Vermeidung höherer Temperaturen wählen wir daher Kochsalz und Schwefelsäure im Verhältnis ihrer Molekulargewichte und erhalten als Nebenprodukt $NaHSO_4$ als geschmolzene weiße Masse. Wird das geschmolzene $NaHSO_4$ mäßig geglüht, so zerlegt es sich unter Abgabe von Wasser nach der Gleichung

$$2\,NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O.$$

$Na_2S_2O_7$ ist ein Salz der Säure $H_2S_2O_7$, d. i. Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure, also pyroschwefelsaures Natrium. Die Säure stellt eine Verbindung von $H_2SO_4 + SO_3$ dar und ist in der rauchenden Schwefelsäure enthalten, aus der sie durch Abkühlen in großen farblosen Kristallen erhalten werden kann. Die Kristalle schmelzen bei 35° und zerfallen bei weiterem Erwärmen in $H_2SO_4 + SO_3$. Ebenso zerfällt auch das Natriumpyrosulfat $Na_2S_2O_7$ bei starkem Glühen in $Na_2OS_4 + SO_3$. Man kann also mit Hülfe des primären Natriumsulfats rauchende Schwefelsäure darstellen, indem man das beim Glühen entweichende SO_3 in konzentrierte Schwefelsäure leitet.

Versuch 47. 1. Salpeter wird in einem trocknen Reagenzgläschen erhitzt — er schmilzt (bei 338°), die Wandung des Glases beschlägt nicht mit Wasser; Salpeter hat wie Kochsalz kein Kristallwasser. Wir erhitzen den geschmolzenen Salpeter stärker — eine schwache Gasentwickelung tritt auf, das Gas erweist sich als Sauerstoff — Salpeter enthält Sauerstoff. Bestandteile des Salpeters.

2. Wir mischen Salpeter mit Kupferfeile und glühen das Gemisch in einem Reagenzglase — das Kupfer wird schwarz, ein in das Glas hineingehaltener brennender Span verlischt, Stickstoff wird frei — Salpeter enthält als weiteren Bestandteil Stickstoff.

3. Ein ausgeglühter Platindraht wird mit Salzsäure befeuchtet und, mit Salpeter betupft, in die nicht leuchtende Flamme gebracht — sie färbt sich violett — Salpeter enthält also auch Kalium.

Seine Bestandteile sind die Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Kalium, er ist ein Salz von der Zusammensetzung KNO_3.

Wird Salpeter für sich erhitzt, so gibt er oberhalb 338° im Molekül ein Atom O ab: $KNO_3 = KNO_2 + O$.

Beim Glühen mit Kupferfeile geht die Zersetzung weiter: Während ein Teil des Sauerstoffs das Kupfer zu CuO oxydiert, bleibt ein anderer an das Kalium gebunden zu K_2O, Kaliumoxyd; Stickstoff wird frei,

$$2\,KNO_3 + 5\,Cu = K_2O + 5\,CuO + N_2.$$

Fügen wir zu dem Glühprodukt nach dem Erkalten Wasser, so verbindet sich K_2O mit H_2O zu 2 KHO, Kalilauge — die Lösung reagiert alkalisch. Man kann also Salpeter zur Herstellung chemisch reiner Kalilauge benutzen.

Die Versuche beweisen, daß Salpeter ein starkes Oxydationsmittel ist.

Versuch 48. Salpeter wird auf Holzkohle vor dem Lötrohr erhitzt — unter lebhaftem Funkensprühen verbrennt die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs des Salpeters, Salpeter verpufft heftig auf Kohle. Der Vorgang ist derselbe wie beim Glühen mit Kupfer, jedoch verbindet sich ein Teil des Verbrennungsproduktes der Kohle CO_2 mit K_2O zu K_2CO_3, d. i. Pottasche:

$$\begin{aligned} 4\,KNO_3 + 5\,C &= 2\,K_2O + 5\,CO_2 + 2\,N_2 \\ 2\,K_2O + 2\,CO_2 &= 2\,K_2CO_3 \\ \hline 4\,KNO_3 + 5\,C &= 2\,K_2CO_3 + 3\,CO_2 + 2\,N_2. \end{aligned}$$

Auf dem Verhalten des Salpeters zu Kohle beruht seine Verwendung zur Herstellung des Schießpulvers.

Schießpulver ist ein inniges körniges Gemenge von Salpeter, Holzkohle und Schwefel. Schwefel wird zugesetzt, um das Kalium zu binden zu K_2S, Kaliumsulfid, und allen Sauerstoff zur Verbrennung des Kohlenstoffs verfügbar zu machen.

Demgemäß erfolgt die Zersetzung des Schießpulvers — theoretisch betrachtet — nach der Gleichung $2\,KNO_3 + S + 5\,C = K_2S + 3\,CO_2 + N_2$,
und seine Wirkung beruht auf dem Freiwerden von CO_2 und Stickstoff, deren Volumen in Anbetracht der erzeugten hohen Temperatur nahezu das 1000 fache des Schießpulvers beträgt. Da die zur Pulverfabrikation benutzte Kohle keineswegs reiner Kohlenstoff ist, sondern noch Sauerstoff und Wasserstoff enthält, anderseits die Zusammensetzung des Pulvers nicht genau den Molekulargewichten der Bestandteile entspricht, so kann die Zersetzung auch nicht nach der obigen Gleichung erfolgen, ist vielmehr eine recht komplizierte; man hat nicht weniger als 17 verschiedene Zersetzungsprodukte nachgewiesen.

Versuch 49. Salpeter wird in einem Reagenzglase mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und erwärmt — es steigen sauer reagierende Dämpfe auf, die bei stärkerem Erhitzen eine gelbliche Färbung annehmen. Salpetersäure.

Der Vorgang ist derselbe wie bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz und erfolgt nach der Gleichung $KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4$.
HNO_3 ist Salpetersäure, sie ist eine einbasische Oxysäure NO_2OH, ihr Anhydrid ist N_2O_5, Stickstoffpentoxyd: $2\,HNO_3 - H_2O = N_2O_5$.
Die Darstellung der Salpetersäure führen wir in einer tubulierten Retorte aus, in deren

Tubulus ein Thermometer luftdicht eingesetzt ist, indem wir die entweichenden Dämpfe in einer kühl gehaltenen Vorlage verdichten.

Die wasserfreie Salpetersäure ist eine wasserhelle, an der Luft Nebel bildende Flüssigkeit vom sp. G. 1,54 bei 0°, bei —40° erstarrt sie kristallinisch. Sie ist sehr unbeständig und erleidet schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich unter dem Einfluß des Sonnenlichtes, schneller beim Erhitzen, eine Zersetzung, die vollständig ist, wenn man die Dämpfe durch eine glühende Röhre leitet, etwa bei 260°. Wir können annehmen, daß sie sich hierbei in H_2O und ihr Anhydrid N_2O_5 spaltet, welches letztere sofort weiter in 2 NO_2 und O zerfällt:

$$2\,HNO_3 = H_2O + 2\,NO_2 + O.$$

Da der frei werdende Sauerstoff sich weiter verbinden kann, so ist *die Salpetersäure eins unserer kräftigsten Oxydationsmittel und ihre leichte Zersetzbarkeit die wichtigste Eigenschaft derselben.* NO_2, Stickstoffdioxyd, bildet rotbraune Dämpfe von eigentümlichem, chlorähnlichem Geruch; eine Säure, die längere Zeit dem Licht ausgesetzt ist, färbt sich infolge teilweiser Zersetzung durch aufgelöstes NO_2 gelblich.

Verhalten bei der Destillation.

Bei 86° fängt die Säure unter teilweiser Zersetzung an zu sieden, es geht neben NO_2 und O_2 eine wäßrige Säure über. Mit zunehmender Temperatur schreitet die Zersetzung fort, bis endlich bei 121° eine Säure von konstanter Zusammensetzung mit 68% HNO_3 überdestilliert, das ist die konzentrierte Salpetersäure des Handels, die man rein erhält, wenn man bei 121° die Vorlage wechselt. Bei der Destillation einer verdünnten Säure geht, wie bei der Salzsäure, anfangs eine sehr wäßrige Säure — ohne Zersetzung — über, die mit zunehmender Temperatur konzentrierter wird und bei 121° wieder 68prozentig ist.

Um wasserfreie Salpetersäure zu erhalten, destilliert man die 68prozentige mit dem 5fachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure, die das Wasser zurückhält.

Rauchende Salpetersäure.

Rote, rauchende Salpetersäure ist eine Säure, die viel NO_2 gelöst enthält. Zu ihrer Darstellung nimmt man H_2SO_4 und KNO_3 im Verhältnis von 1 Molekulargewicht H_2SO_4 zu 2 Molekulargewichten KNO_3 und steigert die Temperatur so weit, daß auch das zweite Wasserstoffatom der Schwefelsäure durch K ersetzt wird, wobei ein großer Teil der Säure eine Zersetzung erfährt und NO_2 in der überdestillierenden Säure gelöst bleibt.

Die Salpetersäure bildet als einbasische Säure nur *eine* Reihe von Salzen, die *Nitrate* genannt werden.

KNO_3, Salpeter, ist das Kaliumsalz der Salpetersäure, salpetersaures Kalium oder *Kaliumnitrat*.

Verhalten der Salpetersäure zu Basen und Oxyden.

Zu Basen und Oxyden zeigt die Salpetersäure das gleiche Verhalten wie Salzsäure.

Beim Neutralisieren von Natronlauge erhalten wir neben Wasser das Natriumsalz der Salpetersäure, *Natriumnitrat*: $NaHO + HNO_3 = H_2O + NaNO_3$.

$NaNO_3$ findet sich als *Natronsalpeter* in großen Ablagerungen im südlichen Peru an der chilenischen Grenze, von wo er als *Chilesalpeter* in den Handel gebracht wird. Der Natronsalpeter unterscheidet sich, abgesehen von der Flammenreaktion, hauptsächlich in 3 Punkten vom Kalisalpeter: 1. er kristallisiert nicht rhombisch, sondern rhomboedrisch, daher auch *kubischer Salpeter* genannt; 2. er wird an der Luft leicht feucht, weshalb er nicht zur Schießpulverbereitung tauglich ist; 3. er verpufft nicht so heftig auf Kohle wie Kalisalpeter. Er findet ausgedehnte Anwendung zur Darstellung des Kalisalpeters und der Salpetersäure, sowie als Düngemittel.

Oxyde werden von Salpetersäure leicht zu Nitraten gelöst, z. B. Kupferoxyd zu blauem Kupfernitrat $Cu(NO_3)_2$, $CuO + 2\,HNO_3 = H_2O + Cu(NO_3)_2$.

Verhalten der Salpetersäure zu Metallen, *Stickstoffoxyd* und *Stickstoffdioxyd.*

Versuch 50. Kupferdrehspäne werden in einem Reagenzglase mit mäßig verdünnter Salpetersäure leicht erwärmt — unter Freiwerden von braunroten Dämpfen löst sich das Kupfer mit blauer Farbe auf.

Das Metall tritt auch hier für den Wasserstoff der Säure ein unter Bildung von $Cu(NO_3)_2$, der Wasserstoff wird aber wie bei dem Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure nicht frei, sondern wirkt reduzierend auf die Salpetersäure, und zwar wird ein Molekül HNO_3 durch 3 H unter Bildung von 2 H_2O zu NO reduziert; dieses an sich farblose Gas,

Stickstoffoxyd, verbindet sich sofort mit dem Sauerstoff der Luft zu rotbraunem NO_2, Stickstoffdioxyd, das wir bereits bei der Zersetzung der Salpetersäure kennen gelernt haben:

$$\begin{array}{l|l} Cu + 2\,HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2\,H & 3 \\ 3\,H + HNO_3 = 2\,H_2O + NO & 2 \end{array}$$

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

$$+ O_2 \text{ aus der Luft}$$

$$2\,NO_2.$$

Den Übergang von NO in NO_2 veranschaulicht folgender Versuch:

Versuch 51. Kupferdrehspäne werden in einer mit Ableitungsrohr versehenen Kochflasche mit verdünnter Salpetersäure vom sp. G. 1,2 erwärmt — die anfangs in der Flasche auftretenden braunroten Dämpfe verschwinden allmählich; das nunmehr farblos gewordene Gas fangen wir in einem Cylinder über Wasser auf und sorgen dafür, daß noch etwas Wasser im Cylinder zurückbleibt. Wir heben nun den mit einer Glasplatte verschlossenen Cylinder aus dem Wasser und entfernen auf einen Augenblick die Glasplatte — sofort füllt er sich mit rotbraunen Dämpfen, die zum Teil aus ihm hervorquellen. Wir mischen nun durch Schütteln des wieder verschlossenen Cylinders die Dämpfe mit dem Wasser — sie verschwinden, während die Glasplatte durch die äußere Luft an die Mündung des Gefäßes angedrückt wird; bei nochmaligem Abheben der Platte kommen die Dämpfe wieder zum Vorschein, — die Flüssigkeit reagiert sauer.

Dieser Versuch bestätigt zunächst die Tatsache, daß das beim Auflösen von Kupfer in verdünnter Salpetersäure frei werdende Gas an sich farblos ist und erst bei Berührung mit der Luft in das braunrote NO_2 übergeht; weiter aber zeigt der Versuch, daß das Stickstoffdioxyd durch Wasser eine Zersetzung erfährt, und zwar zerfallen 3 Moleküle NO_2 in NO und N_2O_5, welches letztere mit H_2O Salpetersäure bildet:

$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO.$$

Da die Salpetersäure im Wasser gelöst bleibt, hat eine Gasverdünnung von 3 Volumen NO_2 auf 1 Volumen NO stattgefunden, woraus sich der atmosphärische Druck auf die Platte erklärt; endlich erklärt die entstehende Salpetersäure die saure Reaktion. Früher bezeichnete man NO_2 als Untersalpetersäure, was zum Teil auch jetzt noch geschieht.

Versuch 52. Pulverisiertes Antimon wird in einem Reagenzglase mit Salpetersäure übergossen — das Antimon verwandelt sich unter starker NO_2-Entwickelung in ein weißes Pulver von Antimonoxyd Sb_2O_3; die Salpetersäure wirkt also in diesem Falle nicht lösend, sondern oxydierend, und zwar mit 1 Atom O im Doppelmolekül $2\,HNO_3$

$$\begin{array}{l|l} 2\,Sb + 3\,O = Sb_2O_3 & \\ 2\,HNO_3 = H_2O + 2\,NO_2 + O & 3 \end{array}$$

$$2\,Sb + 6\,HNO_3 = Sb_2O_3 + 3\,H_2O + 6\,NO_2.$$

In ähnlicher Weise wie auf Antimon wirkt starke Salpetersäure auf Zinn oxydierend, dabei entsteht aber nicht SnO_2, sondern eine Verbindung desselben mit Wasser, die sogenannte Metazinnsäure, als ein in Salpetersäure unlösliches weißes Pulver von der Zusammensetzung $Sn(OH)_4$ bzw. H_2SnO_3.

Die Oxydation in den beiden letzten Fällen ist eine vollständige, wenn beim Erwärmen mit Säure kein NO_2 mehr entweicht.

Die Salpetersäure zeigt also zu den Metallen folgendes Verhalten:

1. Die meisten Metalle werden zu Nitraten gelöst, dabei wird aber niemals Wasserstoff frei, sondern stets ein Reduktionsprodukt der Salpetersäure, das aber nicht immer NO zu sein braucht; so entsteht bei Einwirkung konzentrierter Säure meist NO_2.

2. Antimon und Zinn werden oxydiert.

3. Aluminium, Gold, Platin werden nicht angegriffen. Aus Goldlegierungen kann durch Salpetersäure das Gold als unlösliches Pulver abgeschieden werden, weshalb die Säure auch Scheidewasser genannt wird.

4. Eisen wird in gewöhnlicher Salpetersäure gelöst, taucht man es aber in konzentrierte (rauchende) und spült es dann mit Wasser ab, so ist es in Salpetersäure unlöslich. (**Passivität des Eisens.**)

Eigenschaften der salpetersauren Salze.

1. Die Nitrate sind ohne Ausnahme in Wasser löslich, daher ist Salpetersäure das beste Lösungsmittel für Metalle.

2. Alle salpetersauren Salze erleiden beim Glühen eine Zersetzung. Die der Alkalimetalle gehen dabei in die Verbindungen KNO_2 und $NaNO_2$ über, das sind Salze der salpetrigen Säure HNO_2, die in demselben Verhältnis zur Salpetersäure HNO_3 steht, wie die schweflige Säure H_2SO_3 zur Schwefelsäure H_2SO_4; die Salze heißen Nitrite, also KNO_2 = Kaliumnitrit, $NaNO_2$ = Natriumnitrit.

Silbernitrat, $AgNO_3$, erhalten durch Auflösen von reinem Silber in Salpetersäure, isomorph mit KNO_3, kristallisiert ohne Kristallwasser, schmilzt bei etwa 200° und kommt in kleine Stengel gegossen als Höllenstein in den Handel. Zur hellen Rotglut erhitzt zersetzt es sich nach der Gleichung $2\,AgNO_3 = 2\,Ag + 2\,NO_2 + O_2$. Eine ähnliche Zersetzung erleidet es bei Berührung mit organischen Stoffen unter Abscheidung von metallischem Silber (Schwärzung der berührten Stellen); es wirkt dabei stark oxydierend und ätzend, und dient daher zum Beizen von Wunden, anderseits findet seine Lösung als unauslöschliche Tinte zum Zeichnen von Wäsche Verwendung.

Die Nitrate der übrigen Metalle gehen beim Glühen in Oxyd über, während NO_2 und Sauerstoff entweichen. Man kann sich den Vorgang so denken, daß aus dem Nitrat das Säureanhydrid N_2O_5 abgespalten wird und dieses sich in $2\,NO_2$ und O zerlegt. So zerfällt z. B. Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$ in der Rotglut nach der Gleichung

$$2\,Pb(NO_3)_2 \text{ oder } 2\,(PbO\,.\,N_2O_5) = 2\,PbO + 4\,NO_2 + O_2.$$

Bleinitrat wird erhalten durch Auflösen von Blei in verdünnter Salpetersäure, es kristallisiert in regulären Oktaedern ohne Kristallwasser und eignet sich zur Darstellung von NO_2. —

Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2$, kristallisiert je nach der Temperatur mit 3 oder 6 Molekülen Kristallwasser in dunkelblauen „zerfließlichen" Kristallen. Das Salz kann nicht wasserfrei erhalten werden, da es bereits beim Erhitzen auf 65° eine teilweise Zersetzung erfährt. Bei mäßigem Glühen hinterläßt es reines Kupferoxyd CuO. Seine leichte Zersetzbarkeit gegenüber dem Silbernitrat gestattet, aus einer Legierung von Silber mit Kupfer (Werksilber) eine Lösung von reinem Silbernitrat zu erhalten. Man löst das Werksilber in Salpetersäure, dampft die Lösung von Kupfer-Silbernitrat ein und erhitzt zur dunklen Rotglut — $Cu(NO_3)_2$ wird in CuO übergeführt, das unzersetzt gebliebene Silbernitrat wird mit Wasser ausgezogen (ausgelaugt). —

Verhalten der Salpetersäure zu Salzsäure, Königswasser.

Versuch 53. In einem Reagenzglase wird ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure erwärmt — rotbraune Dämpfe von NO_2 steigen auf, ein Beweis, daß die Salpetersäure oxydierend wirkt; gleichzeitig macht sich ein Geruch nach Chlor bemerkbar. HCl ist zu Chlor oxydiert unter Abspaltung des Wasserstoffs ($2\,HCl + O = H_2O + Cl_2$). Hierbei ist anzunehmen, daß ein Doppelmolekül $2\,HNO_3$ mit 3 O oxydierend wirkt nach der Gleichung $2\,HNO_3 = H_2O + 2\,NO + 3\,O$, wobei ein Teil des Chlors sich mit NO zu NOCl Nitrosylchlorid verbindet, einer leicht in NO und Cl sich spaltenden Verbindung. Wir haben somit die Gleichungen:

$$\begin{array}{lll} 2\,HNO_3 & & = H_2O + 2\,NO + 3\,O \\ 3\,O & + 6\,HCl & = 3\,H_2O + 6\,Cl \\ 2\,NO & + 2\,Cl & = 2\,NOCl \\ \hline \end{array}$$

also durch Addition $2\,HNO_3 + 6\,HCl = 4\,H_2O + 2\,NOCl + 2\,Cl_2$.

Ein Gemisch von 1 Volumen Salpetersäure und 3 Volumen konzentrierter Salzsäure führt den Namen Königswasser, weil es Gold, den König der Metalle, löst; desgleichen vermag es Platin zu lösen. Die Wirkung wird in der Weise erklärt, daß die Chloratome im Momente des Freiwerdens, „in statu nascendi", sich mit den Metallen verbinden zu Goldchlorid $AuCl_3$ und Platinchlorid $PtCl_4$, wobei NOCl sich gleichzeitig in NO und Cl spaltet.

Durch Königswasser kann man Kupfer direkt in Kupferchlorid überführen.

Versuch 54. In einem Reagenzglase werden reine Kupferdrehspäne mit Salzsäure erwärmt — es findet keine Einwirkung statt; wir fügen in kleinen Mengen Salpetersäure

hinzu — sofort macht sich eine NO_2-Entwickelung bemerkbar, das Kupfer löst sich zu grünem Kupferchlorid.

Metalle werden durch Königswasser stets zu Chloriden gelöst.

Der Bleikammerprozeß.

Die Salpetersäure ist als Oxydationsmittel von hoher technischer Bedeutung für die Darstellung der englischen Schwefelsäure durch den in den Bleikammern vor sich gehenden Prozeß, den *Bleikammerprozeß*. Das wesentlichste Moment bei demselben ist der Umstand, daß die Reduktionsprodukte der Salpetersäure durch Wasserdampf und den Sauerstoff der zugeführten Luft zum größten Teil wieder in Salpetersäure übergeführt werden, wie z. B. Stickstoffoxyd NO nach der Gleichung

$$2\,NO + 3\,O + H_2O = 2\,HNO_3 \text{ (Regeneration der Salpetersäure).}$$

In der einfachsten Form läßt sich der gesamte Prozeß durch folgende Gleichungen zur Darstellung bringen:

1. $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$
2. $3\,H_2SO_3 + 2\,HNO_3 = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO + H_2O$
3. $2\,NO + 3\,O + H_2O = 2\,HNO_3$.

Die Salpetersäure bzw. ihre Reduktionsprodukte spielen hierbei also gewissermaßen die Rolle von Sauerstoffüberträgern und es müßte, theoretisch betrachtet, mit einer bestimmten Menge Salpetersäure eine unbegrenzte Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure übergeführt werden können, was aber infolge unvermeidlicher Verluste in der Praxis nicht zutrifft. Anderseits wird durch das Auftreten verschiedener Zwischenprodukte je nach der Temperatur und den Mengenverhältnissen der zusammenwirkenden Stoffe der Vorgang zu einem der kompliziertesten in der unorganischen Chemie, der zur Zeit noch nicht völlig aufgeklärt ist.

Verhalten von Salzlösungen zu einander.

Versuch 55. Wir schichten in einem Reagenzglase auf eine konzentrierte Lösung von Kupfervitriol vorsichtig eine Kochsalzlösung — die blaue Farbe des Kupfervitriols ist im oberen Teile der Lösung, soweit sie sich mit der des Kochsalzes gemischt hat, in die grüne des Kupferchlorids übergegangen, die Metalle haben sich ausgetauscht, und zwar ein 2wertiges Kupferatom mit zwei 1wertigen Natriumatomen nach der Gleichung

$$CuSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + CuCl_2.$$

Der Austausch ist aber kein vollständiger, vielmehr haben wir nach dem vollständigen Mischen der Lösungen 4 Salze in Lösung, nämlich die in obiger Gleichung enthaltenen, zwischen denen ein gewisser Gleichgewichtszustand besteht, der abhängig ist von der Temperatur und Konzentration der gemischten Salzlösungen und gestört wird, wenn einer der beiden Faktoren eine Änderung erfährt — die Umsetzung geht dann von neuem vor sich.

Versuch 56. Zu einer Lösung von Silbernitrat $AgNO_3$ wird ein Tropfen einer Kochsalzlösung gefügt — es entsteht ein weißer, käsiger *Niederschlag*.

Die Umsetzung der Salze erfolgt wie im vorigen Versuch nach der Gleichung

$$AgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + AgCl.$$

Von den hierin auftretenden Salzen sind uns die drei ersten, nämlich $AgNO_3$, NaCl und $NaNO_3$, als in Wasser löslich bekannt, folglich muß der Niederschlag AgCl, Silberchlorid, sein. In der Tat ist Silberchlorid in Wasser unlöslich und scheidet sich infolgedessen aus der Lösung aus, und da anderseits auch NaCl verschwindet, so kann hier zwischen den 4 möglichen Salzen kein Gleichgewichtszustand entstehen — wir haben vielmehr neben $AgNO_3$ nur $NaNO_3$ in Lösung. Durch weiteres tropfenweises Zusetzen der Kochsalzlösung geht die Umsetzung in derselben Weise weiter vor sich, bis alles $AgNO_3$ als AgCl ausgefällt bzw. in $NaNO_3$ übergeführt ist — wir haben, abgesehen von dem letzten Tropfen der zugesetzten NaCl-Lösung, der keinen Niederschlag mehr hervorbringt, also $NaNO_3$, Natriumnitrat, allein in Lösung.

Mischen wir also Silbernitrat und Natriumchlorid im Verhältnis ihrer Molekulargewichte in Lösung zusammen, so ist die Umsetzung der beiden Salze eine *vollständige* nach der Gleichung

$$AgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + \underbrace{AgCl}.$$

Wir wiederholen den Versuch mit Silbernitrat und Salzsäure, die Erscheinung ist dieselbe — es fällt Silberchlorid aus.

Hier findet ein Austausch des Metalls mit dem Wasserstoff der Säure statt, wobei $AgNO_3$ in HNO_3, Salpetersäure, übergeht. Da das gleichzeitig entstehende AgCl auch in Salpetersäure unlöslich ist, so ist auch in diesem Falle die Umsetzung eine vollständige nach der Gleichung $AgNO_3 + HCl = HNO_3 + \underbrace{AgCl}$.

Dieser Überführung von Silbernitrat mittels Salzsäure in Salpetersäure ist die Darstellung der Salpetersäure aus Kaliumnitrat und Schwefelsäure an die Seite zu stellen. Hier liegen durch Austausch von Metall und Wasserstoff zunächst 4 Verbindungen vor, nämlich KNO_3, H_2SO_4, HNO_3 und $KHSO_4$, deren Gleichgewicht in dem Maße gestört wird, als HNO_3 dampfförmig entweicht, bis endlich die Umsetzung eine vollständige ist und $KHSO_4$ als alleinige Verbindung zurückbleibt, falls die auf einander einwirkenden Stoffe im Verhältnis ihrer Molekulargewichte gewählt waren.

Die Wechselwirkung zwischen einer Chlorid- und Silbernitratlösung ist in doppelter Hinsicht von großer analytischer Bedeutung. Einmal gestattet sie, das Silber in einer Legierung, z. B. mit Kupfer (Silbermünze), von dem letzteren Metall durch Ausfällen aus der salpetersauren Lösung der Metalle mittels Salzsäure zu trennen; anderseits kann Silbernitrat zur Erkennung eines Chlorids in Lösung dienen, es ist ein Reagens auf Salzsäure und lösliche Chloride, und zwar ein sehr empfindliches, das in äußerst verdünnten Lösungen noch eine Trübung hervorruft.

Versuch 57. Wir bringen in ein Reagenzglas einen Tropfen Salzsäure, füllen Wasser auf, gießen den Inhalt vollständig aus und fügen nochmals destilliertes Wasser hinzu — ein Tropfen einer Silbernitratlösung zeigt noch deutlich die Reaktion.

Dieselbe Rolle wie Silberchlorid unter den Chloriden spielt hinsichtlich der Löslichkeit das Barymsulfat $BaSO_4$ unter den schwefelsauren Salzen; es ist unlöslich in Wasser und allen Säuren, daher sind die Lösungen von Barymnitrat und -chlorid Reagentien auf Schwefelsäure und lösliche Sulfate. Die große Empfindlichkeit auch dieser Reaktionen wird wie im vorigen Versuch gezeigt.

Auch die Umsetzung zweier an sich löslichen Salze kann nahezu eine vollständige sein, wenn die entstehenden Produkte hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse eine große Verschiedenheit zeigen, wie etwa Kochsalz und Salpeter bei verschiedenen Temperaturen, indem ersteres bei niederen Temperaturen wesentlich mehr löslich, bei höheren aber ungleich weniger löslich ist als Salpeter. Hierauf gründet sich die jetzt ganz allgemein gewordene Darstellung des Kalisalpeters aus Chilesalpeter und Sylvin. Das Verfahren ist kurz folgendes: Heiß gesättigte Lösungen von Natronsalpeter und Sylvin werden gemischt und erhitzt, die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$$

und schreitet in dem Maße fort, als sich beim „Einengen" der Lösung das am wenigsten lösliche NaCl ausscheidet. Läßt man nun bei hinreichender Konzentration die Lösung erkalten, so bleibt NaCl neben $NaNO_3$ in Lösung, während KNO_3 sich fast vollständig ausscheidet. Durch nochmaliges Lösen in möglichst wenig heißem Wasser und nachherigem Erkaltenlassen (Umkristallisieren) kann der Salpeter vollständig rein erhalten werden.

Verhalten von Metallen zu Salzlösungen.

Versuch 58. Wir stellen verdünnte Lösungen von folgenden 4 Salzen her: 1. Kupfervitriol $CuSO_4$, 2. Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$, 3. Mercuronitrat $HgNO_3$, erhalten durch Auflösen von Quecksilber in kalter verdünnter Salpetersäure bei einem Überschuß von Quecksilber, das in dieser Verbindung einwertig auftritt, 4. Silbernitrat $AgNO_3$, und bringen in die erste und zweite Lösung je einen Zinkstab, in die dritte einige Kupferdrehspäne, in die vierte einen Tropfen Quecksilber — nach einiger Zeit finden wir in der ersten Lösung Kupfer als dunkles Pulver abgeschieden, während die Lösung farblos geworden, in der zweiten Blei teils als schwammige Masse, teils in metallglänzenden Flittern („Bleibaum"), in der dritten Queck-

Barym Ba ist ein Metall von hellgelber Farbe und dem sp. G. 3,6; es zersetzt gleich den Alkalimetallen das Wasser bei gew. Temperatur, unterscheidet sich aber von ihnen durch seine Zweiwertigkeit und die Unlöslichkeit seines Sulfats, während das Nitrat $Ba(NO_3)_2$ und Chlorid $BaCl_2$ leicht löslich sind.

silber („Versilbern" einer blanken Kupfermünze durch Benetzen mit Mercuronitratlösung), in der vierten endlich Silber in Form von langen spießförmigen Kristallen („Silberbaum").

Die Metalle haben sich in allen 4 Lösungen ausgetauscht nach den Gleichungen:

1. $CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + \underbrace{Cu}$
2. $Pb(NO_3)_2 + Zn = Zn(NO_3)_2 + \underbrace{Pb}$
3. $2\,HgNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + \underbrace{2\,Hg}$
4. $AgNO_3 + Hg = HgNO_3 + \underbrace{Ag}$.

Ordnet man die Metalle in einer Reihe, wie sie einander aus der Lösung ausscheiden: Zn, Pb, Cu, Hg, Ag, so erhält man die sogenannte „elektrische Spannungsreihe", in der sich ein Metall jedem folgenden gegenüber als elektropositiv verhält, und zwar um so stärker, je weiter es von ihm in der Reihe absteht, und es gilt der Satz: Aus einer Salzlösung wird das Metall durch ein mehr elektropositives Metall ausgeschieden. So werden die Schwermetalle aus ihren Lösungen durch Zink und ebenso durch Eisen ausgeschieden, das mit jenem ungefähr auf gleicher Stufe steht, so daß beide sich gegenseitig nicht ausfällen. Auch aus dem unlöslichen Silberchlorid wird unter Wasser durch Zink oder Eisen unter Bildung von löslichem Zink- bzw. Ferrochlorid das Silber ausgeschieden. Die am stärksten positivelektrischen Metalle sind Kalium und Natrium, die alle andern Metalle aus ihren Verbindungen, vornehmlich den Chloriden, verdrängen, aber nicht in Lösung, sondern in wasserfreiem geschmolzenem Zustande. Hierauf gründet sich die frühere Darstellung gewisser Metalle wie Magnesium und Aluminium aus $MgCl_2$ und $AlCl_3$ mittels Natrium oder Kalium. Die Umsetzungen erfolgen nach den Gleichungen:

$$MgCl_2 + 2\,Na = 2\,NaCl + Mg$$

und $$AlCl_3 + 3\,Na = 3\,NaCl + Al.$$

Verhalten einer Lauge zu Salzlösungen.

Versuch 59. Wir fügen zu einer verdünnten Kupfervitriollösung Natronlauge — es entsteht ein blaugrüner Niederschlag, die darüber stehende Flüssigkeit wird wasserhell.

Die Umsetzung erfolgt unter Austausch der Metalle nach der Gleichung:

$$CuSO_4 + 2\,NaHO = Na_2SO_4 + \underbrace{Cu(OH)_2}.$$

$Cu(OH)_2$ ist der Niederschlag, es ist Kupferhydroxyd, die Basis des Kupfers. Wie aus der Kupfervitriollösung werden durch Laugen auch aus den Salzlösungen der anderen Metalle ihre Hydroxyde als unlösliche Niederschläge ausgeschieden, Ausnahmen bilden Quecksilber und Silber, deren Hydroxyde nicht bekannt sind, sondern da, wo sie entstehen sollten, unter Abspaltung von Wasser in Oxyd übergehen. Fügt man zu einer Silbernitratlösung Natronlauge, so fällt dunkelbraunes Silberoxyd nach der Gleichung

$$2\,AgNO_3 + 2\,NaHO = 2\,NaNO_3 + \underbrace{Ag_2O} + H_2O.$$

Allgemeine Eigenschaften der Metallhydroxyde oder Basen.

1. Die Metallhydroxyde sind mit Ausnahme derjenigen der Alkalimetalle in Wasser unlöslich oder schwerlöslich.
2. Sie werden ohne Ausnahme durch Säuren in die betreffenden Salze unter Bildung von Wasser übergeführt.
3. Sie werden alle mit Ausnahme der Alkalien und Barymhydroxyd in der Glühhitze in Oxyd und Wasser zerlegt. Die Zersetzung des Kupferhydroxyds erfolgt schon beim Erhitzen in der wäßrigen Flüssigkeit nach der Gleichung $Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$, was durch den Versuch mit dem aus der Kupfervitriollösung erhaltenen Niederschlage bestätigt wird.

Ammoniak.

Wenn wir stickstoffhaltige organische Substanzen, wie tierische Haare, Nägel, Klauen, Horn, die der Hauptsache nach aus den Elementen C, O, H, N bestehen neben einem Gehalt an Schwefel, unter Luftabschluß glühen, der trocknen Destillation unterwerfen, so tritt eine vollständige Zersetzung dieser Stoffe ein in Verbindungen, die in der Glühhitze beständig sind. Gase entweichen, Kohle bleibt zurück. Leiten wir die Gase durch kühl gehaltenes Wasser, so bleibt in demselben ein Gas von stark stechendem Geruch gelöst, es ist

Ammoniak von der Zusammensetzung NH_3, das gelegentlich der Wertigkeit der Metalloide bereits erwähnt wurde. Da Steinkohlen bis zu 0,8% stickstoffhaltig sind, so entsteht das Gas auch bei ihrer trocknen Destillation behufs Gewinnung des Leuchtgases und ist in den „Gaswässern" der Gasanstalten enthalten. Ammoniak entsteht auch überall da, wo stickstoffhaltige organische Substanzen in Verwesung übergehen, z. B. in Viehställen aus den faulenden stickstoffreichen Aussonderungen der Tiere (Harn), zumal in Schafställen, wo es sich durch den scharfen Geruch bemerkbar macht.

Die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff erfolgt in geringem Betrage unter der Einwirkung elektrischer Entladungen. Läßt man durch ein Gemenge von 1 Vol. N_2 und 3 Vol. H_2 (= 2 Vol. NH_3) in einem abgeschlossenen Raume andauernd elektrische Funken schlagen, so erfolgt eine Verbindung der beiden Elemente bis zu 2% des Gesamtvolumens, während 98% desselben unverbunden bleiben. Läßt man umgekehrt durch Ammoniak andauernd elektrische Funken schlagen, so tritt Zersetzung ein bis zu demselben Gleichgewichtszustande, in welchem die beiden entgegengesetzten Vorgänge einander begegnen. (Ostwald, Grundlinien der unorganischen Chemie.)

NH_3 ist ein leichtes Gas, sein Molekulargewicht ist 17, mithin sein sp. G. 8,5, es ist also etwas mehr als $^1/_2$ mal so schwer als Sauerstoff. Es kann bei 10° unter einem Druck von 6,5 Atmosphären oder durch Abkühlung auf —40° bei gew. Druck zu einer farblosen beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden, die bei —80° erstarrt. Beim Verdampfen des flüssigen Ammoniaks wird sehr viel Wärme verbraucht; es dient daher zum Kühlhalten von Räumen, z. B. in Schlachthäusern, und zur Erzeugung von Eis mittels der Carréschen Eismaschine. In Wasser ist es in großen Mengen löslich, bei 18° zu 750 Volumen mit 30% NH_3; durch Erwärmen läßt es sich aus der Lösung vollständig austreiben. Die Lösung kommt als Salmiakgeist in den Handel und findet in den Haushaltungen vielfach zum Reinigen von Stoffen Verwendung.

Verhalten zu Sauerstoff.

Ammoniak ist an der Luft nicht brennbar, wohl aber in reinem Sauerstoff, es verbrennt zu Wasser unter Abscheidung von Stickstoff; ein Gemenge beider Gase verbrennt unter Explosion.

Versuch 60, (nach Kraut). Man leitet durch eine erhitzte konzentrierte Ammoniaklösung Sauerstoff und bringt in das Gemenge von NH_3 und O_2 eine Flamme — es entflammt mit schwacher Verpuffung; bringt man in das Gasgemenge eine glühende Platinspirale, so fährt diese fort zu glühen unter wiederholten kleinen Explosionen.

Chemische Natur der Ammoniaklösung, Ammonverbindungen.

Versuch 61. Wir halten über die Mündung einer Salmiakgeist enthaltenden Flasche angefeuchtetes rotes Lackmuspapier, oder tauchen es in die Lösung — es färbt sich blau.

Ammoniak reagiert in wäßriger Lösung stark alkalisch (auf trocknes Lackmuspapier würde trocknes Ammoniak keine Wirkung ausüben); die Lösung enthält also eine Basis, die durch Vereinigung von NH_3 mit H_2O zu NH_4HO d. i. Ammoniumhydroxyd entsteht und durch jede Säure, wie NaHO, neutralisiert werden kann.

$$NH_4HO + HCl = H_2O + NH_4Cl$$
$$2\,NH_4HO + H_2SO_4 = 2\,H_2O + (NH_4)_2SO_4$$
$$NH_4HO + HNO_3 = H_2O + NH_4NO_3.$$

In den entstehenden Verbindungen spielt NH_4, Ammonium, die Rolle eines einwertigen Metalles wie Na, es ist ein einwertiges Radikal, d. h. eine Atomgruppe, die nur in Verbindung auftritt, aber frei nicht existiert. Obige Verbindungen sind also Ammonsalze: Ammoniumchlorid NH_4Cl, Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$, Ammoniumnitrat NH_4NO_3.

Versuch 62. Wir halten über die Mündung einer mit Salmiakgeist gefüllten Flasche einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab — sofort treten weiße Nebel auf; entweichendes NH_3 hat sich mit HCl zu NH_4Cl, Ammoniumchlorid, verbunden. Wir können uns somit die Ammonsalze auch durch direkte Verbindung des NH_3 mit der betreffenden Säure entstanden denken.

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$
$$2\,NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$
$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3.$$

Salmiakdämpfe treten auch auf, wenn man Chlor in einen mit Ammoniak gefüllten Cylinder leitet — es entzündet sich und fährt fort zu brennen unter Bildung von NH_4Cl:

$$\begin{array}{l} 2\,NH_3 + 3\,Cl_2 = 6\,HCl + N_2 \\ 6\,NH_3 + 6\,HCl = 6\,NH_4Cl \\ \hline 8\,NH_3 + 3\,Cl_2 = 6\,NH_4Cl + N_2 \end{array}$$

Ammoniumchlorid, NH_4Cl, kommt unter dem Namen Salmiak als kristallinisches Pulver oder in kompakten Stücken von fasriger Struktur in den Handel. Eigenschaften des Ammoniumchlorids.

Versuch 63. Wir bringen in 100 ccm Wasser von 18° 37 g Salmiak unter Umrühren mit einem Thermometer zur Lösung — die Temperatur sinkt auf —1°, das Salz löst sich beim Wiedererwärmen auf 18° noch gerade auf. Salmiak zeigt in kaltem (d. h. nicht erwärmtem) Wasser etwa dieselbe Löslichkeit wie Kochsalz, aber unter erheblich stärkerer Abkühlung der Lösung, aus der das Salz bei langsamem Verdunsten in federartig aneinandergereihten Oktaedern oder Würfeln auskristallisiert. Die Lösung schmeckt scharf salzig, sie reagiert schwach sauer, indem NH_4Cl in geringem Betrage in NH_3 und HCl gespalten ist (Dissociation), beim Erwärmen wird die saure Reaktion stärker, da ein Teil des NH_3 gasförmig entweicht und die Dissociation weiter fortschreitet.

Versuch 64. Trocknes Salmiakpulver wird in einem Reagenzglase erhitzt — weiße Nebel steigen auf, die sich im oberen Teile des Glases an der Wandung in Pulverform absetzen.

Salmiak enthält kein Kristallwasser, er sublimiert, ohne zu schmelzen. Dabei erleidet das Salz eine Dissociation in NH_3 und HCl, die bei 350° vollständig ist, so daß oberhalb dieser Temperatur bei gewöhnlichem Druck die Verbindung NH_4Cl nicht bestehen kann. Beim Abkühlen vereinigen sich die Bestandteile wieder zu NH_4Cl. Daß NH_4Cl oberhalb 350° ein Gemenge von NH_3 und HCl ist, ergibt sich aus dem specifischen Gewichte, das entsprechend dem Molekulargewichte von $NH_4Cl = 53{,}4$ nicht 26,7, sondern nur die Hälfte $13{,}35 = \frac{8{,}5 + 18{,}2}{2}$, d. i. das Mittel der specifischen Gewichte von NH_3 und HCl beträgt. Die Dissociation kann auch dadurch gezeigt werden, daß man die Salmiakdämpfe durch eine stark erhitzte poröse Tonröhre streichen läßt — das austretende Gas rötet eine blaue Lackmuslösung, da NH_3 in größeren Mengen durch die poröse Wandung diffundiert als das erheblich dichtere HCl.

Versuch 65. Salmiak wird in einem Reagenzglase mit Natronlauge erhitzt — NH_3 entweicht und wird 1. durch den Geruch, 2. durch rotes Lackmuspapier und 3. durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab nachgewiesen.

Das Radikal tauscht sich hierbei mit Na aus und bildet mit der Hydroxylgruppe NH_4HO, das sich in NH_3 und H_2O zerlegt, NH_3 entweicht.

$$NH_4Cl + NaHO = NaCl + \overbrace{NH_4 \cdot HO}^{H_2O + NH_3.}$$

Dieselbe Wirkung wie Natronlauge übt gelöschter Kalk auf Salmiak aus. Reibt man ein Gemenge beider Stoffe in einer Reibschale, oder erhitzt es, so wird NH_3 frei.

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3.$$

In beiden Fällen wird die Umsetzung eine vollständige, da eins der entstehenden Produkte gasförmig entweicht.

Auf dem Verhalten des Salmiaks zu Kalk beruht die technische Darstellung des Salmiakgeistes. Ausgangsmaterial bilden die Gaswässer der Gasanstalten. Diese werden mit Salzsäure neutralisiert, das so erhaltene Ammoniumchlorid wird in eisernen

---

Calcium $\overset{II}{Ca}$ ist ein 2wertiges Metall von weißer Farbe, das dem Baryum nahe steht und mit diesem zur Gruppe der Erdalkalimetalle gehört, sein Oxyd CaO, gebrannter Kalk, verbindet sich mit Wasser unter starker Erhitzung zu $Ca(OH)_2$ Calciumhydroxyd oder gelöschtem Kalk, einer starken Basis, die sich in Wasser nur wenig löst (1 Teil in 760 T. Wasser) zu Kalkwasser mit alkalischer Reaktion.

oder gläsernen Kolben mit Kalk erhitzt und das entweichende Gas, an Wasser gebunden, als Salmiakgeist in den Handel gebracht.

Platinsalmiak, Platinschwamm.

Versuch 66. Wir fügen zu einer Salmiaklösung eine Lösung von Platinchlorid $PtCl_4$ (erhalten durch Auflösen von Platin in Königswasser) — es fällt ein gelber, kristallinischer Niederschlag, indem sich $2\,NH_4Cl$ mit $PtCl_4$ zu $(NH_4)_2\,PtCl_6$, Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak, verbinden, dem Ammonsalz der Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6, $(PtCl_4 + 2\,HCl)$. Wir filtrieren den Niederschlag ab, waschen ihn auf dem Filter aus, bis das ablaufende Wasser mit Silbernitratlösung keine Trübung mehr zeigt, trocknen und glühen ihn — er zersetzt sich nach der Gleichung

$$(NH_4)_2\,PtCl_6 = Pt + 2\,NH_4Cl + 2\,Cl_2;$$

Salmiak und Chlor entweichen, Platin bleibt in Gestalt eines grauen Pulvers als Platinschwamm zurück.

Ammoniumnitrat, Stickstoffoxydul.

Ammoniumnitrat NH_4NO_3, erhalten durch Neutralisieren von Salmiakgeist mittels Salpetersäure, ist ein an der Luft zerfließliches Salz, das aus wäßriger Lösung ohne Kristallwasser isomorph dem Kalisalpeter auskristallisiert.

Versuch 67. Ammoniumnitrat wird in einer mit Ableitungsrohr versehenen Kochflasche erhitzt — es schmilzt bei 159°, bei etwa 186° tritt Zersetzung ein mit Gasentwickelung; wir fangen das Gas in einem Cylinder über Wasser auf — ein in das Gas gebrachter glimmender Holzspan flammt auf wie in Sauerstoff. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung

$$NH_4NO_3 = 2\,H_2O + N_2O.$$

N_2O, Stickstoffoxydul, ist das entweichende Gas vom sp. G. 22 entsprechend seinem Molekulargewicht 44. Es ist farblos, von süßlichem Geschmack und schwachem Geruch, in Wasser etwa zu 1 Volumen löslich; in geringer Menge eingeatmet wirkt es berauschend, daher auch Lachgas oder Lustgas genannt, in größeren Mengen erzeugt es Bewußtlosigkeit und Unempfindlichkeit und wird daher bei schmerzvollen Zahnoperationen an Stelle des Chloroforms angewandt, ist aber nicht weniger gefährlich als dieses. Es unterhält die Verbrennung vieler Stoffe unter Abspaltung des Stickstoffs. Während Phosphor in dem Gase mit hellleuchtender Flamme verbrennt, verlischt brennender Schwefel in ihm, da er zu geringe Wärme entwickelt. Stickstoffoxyd wird von N_2O nicht zu NO_2 oxydiert. (Unterschied gegen Sauerstoff.) Wie Ammoniumnitrat in H_2O und N_2O, zersetzt sich Ammoniumnitrit NH_4NO_2 beim Erhitzen in Wasser und Stickstoff nach der Gleichung

$$NH_4NO_2 = 2\,H_2O + N_2.$$

Es gilt für Ammonverbindungen der Satz, daß sie ausnahmslos sich beim Glühen zersetzen in Produkte, die bei den betreffenden Temperaturen beständig sind.

Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, Gesetz der multiplen Proportionen.

Wir haben im vorhergehenden verschiedene Oxyde des Stickstoffs kennen gelernt und stellen im folgenden sämtliche Sauerstoffverbindungen dieses Elementes zusammen:

1. N_2O Stickstoffoxydul, farbloses Gas, erhalten durch Glühen von NH_4NO_3.

2. N_2O_2 oder NO Stickstoffoxyd, farbloses Gas, erhalten durch Auflösen von Kupfer in mäßig verdünnter Salpetersäure.

3. N_2O_3 Stickstofftrioxyd, Anhydrid der salpetrigen Säure HNO_2, besteht nur bei niederen Temperaturen als dunkelblaue Flüssigkeit, die bei 4° zu sieden beginnt unter Zersetzung, entsteht durch direkte Vereinigung von NO mit Sauerstoff bei ungefähr —18°: $4\,NO + O_2 = 2\,N_2O_3$.

4. N_2O_4 bzw. NO_2 Stickstofftetroxyd bzw. -dioxyd, rotbraunes Gas, erhalten durch Glühen von $Pb(NO_3)_2$, verdichtet sich beim Abkühlen unter 0° zu einer farblosen Flüssigkeit von der Zusammensetzung N_2O_4, Stickstofftetroxyd, die bei mittlerer Temperatur infolge beginnender Dissociation in $2\,NO_2$ gelb gefärbt ist, verwandelt sich beim Erhitzen wieder in das rotbraune Gas NO_2.

5. N_2O_5 Stickstoffpentoxyd, das Anhydrid der Salpetersäure, bildet farblose rhombische Prismen, die bei 30° schmelzen und bei 47° unter teilweiser Zersetzung sieden. Seine Darstellung wird beim Phosphor Erwähnung finden.

Der Stickstoff verbindet sich also mit Sauerstoff in 5 verschiedenen Gewichtsverhältnissen, nämlich 2 × 14 G. Tl. Stickstoff mit 1, 2, 3, 4 und 5 × 16 Gewichtsteilen Sauerstoff, und in diesen Verbindungen kommt in klarster Weise das von Dalton 1807 aufgestellte Gesetz der multiplen Proportionen zum Ausdruck, das besagt: „Zwei Elemente können sich auch nach mehreren Gewichtsverhältnissen verbinden, und zwar stehen dann die verschiedenen Mengen eines der Elemente berechnet auf dieselbe Menge des anderen in einfachem Verhältnis zu einander, es sind meist Multipla der kleinsten Menge."

Physiologische Bedeutung des Stickstoffs.

Stickstoff ist ein wesentlicher Bestandteil aller Lebewesen, und zwar insbesondere der das Protoplasma bildenden Eiweißstoffe, deren Umwandlungen besonders eng mit der Lebenstätigkeit verknüpft sind. Obwohl die uns umgebende Atmosphäre überreich an Stickstoff ist, vermag die Pflanze dieses indifferente Element in freiem Zustande nicht zu assimilieren, d. h. für die Erzeugung stickstoffhaltiger Verbindungen verwertbar zu machen, sondern nur in gebundenem Zustande. Aller Stickstoff wird ausnahmslos von den Wurzeln in Gestalt von Ammonverbindungen und Nitraten in wäßriger Lösung aufgenommen und in dieser Form mit den Säften nach den Stätten der Assimilation hingeschafft. Durch Verwesung abgestorbener Organismen wird dem Boden die verbrauchte Menge von Stickstoffverbindungen oder wenigstens ein großer Teil derselben wieder zugeführt, so daß der „organische" Stickstoff in beständigem Kreislauf begriffen ist. Trotzdem müßte er endlich erschöpft werden, wenn die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs nicht auf anderem Wege möglich wäre. Zunächst weisen gewisse Pflanzen, wie die Lupine, aus der großen Familie der Leguminosen in ihren Wurzeln Vorrichtungen in Gestalt von Knollen auf, in denen unter Mitwirkung von Bakterien freier Stickstoff in gebundenen Zustand übergeführt wird. Anderseits entsteht bei Einwirkung elektrischer Funken auf feuchte Luft Ammoniumnitrat

$$2\,N_2 + O_2 + 4\,H_2O = 2\,NH_4NO_3,$$

und beim Verdunsten des Wassers, sowie bei jeder Verbrennung an der Luft entstehen kleine Mengen von Ammoniumnitrit $N_2 + 2\,H_2O = NH_4NO_2$.
Indem diese Verbindungen mit dem Regen dem Boden zugeführt werden, bilden sie einen Ersatz für die verbrauchten Stoffe, der freilich in keiner Weise ausreicht für unsere Feldfrüchte, mit deren Abernten dem Boden der größte Teil der stickstoffhaltigen Nahrung entzogen wird, vielmehr muß solche dem Boden durch Düngen wieder zugeführt werden, und es bilden neben dem Stalldünger der Chilesalpeter, sowie Ammonverbindungen wertvolle Nährmittel für unsere einheimischen Kulturpflanzen.

Phosphor. $\overset{III}{P} = 31$.

Ein zweites Element aus der Gruppe der 3wertigen Metalloide nächst dem Stickstoff ist der Phosphor, der für uns ein unentbehrliches Mittel zur Feuererzeugung geworden ist. Er kommt in 2 Formen in den Handel, nämlich als weißer kristallinischer und roter „amorpher."

Der weiße kristallinische Phosphor ist ein wachsähnlicher, durchscheinender schwach gelblich gefärbter Stoff vom spec. Gew. 1,83, bei mittlerer Temperatur weich und zähe, so daß er sich mit dem Messer schneiden läßt (unter Wasser!), bei 0° brüchig, leuchtet im Dunkeln, daher sein Name, der so viel als „Lichtträger" bedeutet, raucht mit Wasser benetzt an der Luft unter Verbreitung eines eigentümlichen Geruches, sehr giftig.

Versuch 68. Ein Stück Phosphor wird in einem Reagenzglase unter Wasser erwärmt — er schmilzt bei 44,4°, ohne sich zu lösen. Phosphor ist in Wasser unlöslich und wird wegen seiner leichten Entzündlichkeit unter Wasser aufbewahrt, muß unter Wasser zerteilt werden und darf niemals mit den bloßen Fingern angefaßt werden.

Verhalten zu Lösungsmitteln.

Phosphor ist wie Schwefel wenig löslich in Äther und Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

Versuch 69. Wir bringen ein Stück vorsichtig getrockneten Phosphor in Schwefelkohlenstoff — er löst sich schnell auf. Wir durchtränken mit der Lösung einen Streifen Filtrierpapier und hängen es zum Trocknen auf — nach kurzer Zeit tritt Selbstentzündung ein. Der nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in fein verteiltem Zustande zurückbleibende Phosphor verbindet sich so energisch mit dem Sauerstoff der Luft, daß die erzeugte

Verbindungswärme hinreicht, um ihn zu entzünden. Bei langsamem Verdunsten der Lösung unter Luftabschluß scheidet er sich in schönen diamantglänzenden Kristallen des regulären Systems (∞O) aus. — Erhitzt man weißen Phosphor unter Luftabschluß längere Zeit auf 250°—300°, so verwandelt er sich in ein dunkelrotes Pulver, das aber nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, amorph ist, sondern aus mikroskopisch kleinen kristallinischen Schüppchen besteht (Ostwald), das ist der rote Phosphor.

Dieser rote Phosphor besitzt die entgegengesetzten Eigenschaften des weißen. Er hat das spec. Gew. 2,14, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leuchtet nicht im Dunkeln, ist an der Luft sehr beständig, unschmelzbar, verdampft über 260° sehr langsam und auch nur teilweise und ist nicht giftig.

Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich der weiße Phosphor schon bei 40° und durch schwaches Reiben, der rote aber erst bei 260°; beide Modifikationen geben dasselbe Verbrennungsprodukt, nämlich

Phosphorpentoxyd P_2O_5.

Das Phosphorpentoxyd stellt ein weißes, sehr lockeres Pulver dar, seine wichtigste Eigenschaft ist die, daß es sehr energisch Feuchtigkeit anzieht; es wird daher benutzt, um festen Stoffen in Trockenapparaten, sowie auch Gasen die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entziehen, ferner zur Darstellung des Anhydrids der Salpetersäure N_2O_5, indem man die wasserfreie Säure damit behandelt, $2\,HNO_3 - H_2O = N_2O_5$.

Phosphorsäure.

Das Phosphorpentoxyd löst sich in Wasser zu einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit, indem es sich mit ihm chemisch verbindet zu Phosphorsäure, es ist also das Anhydrid dieser Säure, Phosphorsäureanhydrid. Die Vereinigung kann in 3 verschiedenen Mengenverhältnissen erfolgen.

Löst man P_2O_5 in kaltem Wasser, so verbindet sich 1 Mol. P_2O_5 mit 1 Mol. H_2O nach der Gleichung: $P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$;
löst man P_2O_5 in heißem Wasser, so verbindet sich 1 Mol. P_2O_5 mit 3 Mol. H_2O nach der Gleichung: $P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4$.
Endlich kann sich 1 Mol. P_2O_5 auch mit 2 Mol. H_2O verbinden:

$$P_2O_5 + 2\,H_2O = H_4P_2O_7.$$

Es gibt also 3 verschiedene Phosphorsäuren, die sich in ihren Eigenschaften und Reaktionen wesentlich von einander unterscheiden, nämlich

HPO_3, Metaphosphorsäure, einbasisch, $PO_2 \cdot OH$;
H_3PO_4, Orthophosphorsäure, dreibasisch, $PO \cdot (OH)_3$;
$H_4P_2O_7$, Pyrophosphorsäure, vierbasisch, $P_2O_3 \cdot (OH)_4$.

Die wichtigste der drei Säuren ist die Orthophosphorsäure, die schlechthin als Phosphorsäure bezeichnet wird.

Die Orthophosphorsäure und ihre Salze.

Die zweckmäßigste Art der Darstellung dieser Säure besteht darin, daß man weißen Phosphor mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, wobei der Phosphor zu P_2O_5 oxydiert wird, das mit Wasser H_3PO_4 bildet:

$$\begin{array}{rcl|l} 2\,P + 5\,O & = & P_2O_5 & \\ 2\,HNO_3 & = & H_2O + NO_2 + O & 5 \\ \hline 2\,P + 10\,HNO_3 & = & P_2O_5 + 5\,H_2O + 5\,NO_2 & \\ & = & 2\,H_3PO_4 + 2\,H_2O + 5\,NO_2. & \end{array}$$

Durch Eindampfen der Lösung in einer Platinschale erhält man die wasserfreie Säure in farblosen harten prismatischen Kristallen, die an der Luft leicht zu einer dicken starksauren Flüssigkeit zerfließen.

Verhalten beim Erhitzen.

Erhitzt man die wasserfreie Phosphorsäure andauernd auf 200 bis 300° im „Luftbade", so verwandelt sie sich in ein kristallinisches Pulver; dabei geben 2 Mol. H_3PO_4 1 Mol. H_2O ab, es entsteht Pyrophosphorsäure (vergleichbar der Pyroschwefelsäure),

$$2\,H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7,$$

die sich in Wasser leicht löst, aber in Lösung nicht beständig ist; sie geht bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen, unter Aufnahme von Wasser in Orthophosphorsäure über,

$$H_4P_2O_7 + H_2O = 2\,H_3PO_4.$$

Erhitzt man die kristallinische Pyrophosphorsäure weiter auf 400°, so verwandelt sie sich unter weiterer Abgabe von Wasser in eine glasartige durchsichtige Masse, die Metaphosphorsäure,

$$H_4P_2O_7 - H_2O = 2\,HPO_3,$$

auch diese ist in wäßriger Lösung unbeständig und geht wieder in die Orthophosphorsäure über.

Die Metaphosphorsäure ist feuerbeständig und verflüchtigt sich bei höheren Temperaturen *unzersetzt*.

Salze der Phosphorsäure, *Phosphate*.

Die Orthophosphorsäure bildet als dreibasische Säure $PO(OH)_3$ 3 Reihen von Salzen, die *Phosphate* heißen. Ersetzt man den Wasserstoff durch das einwertige Natrium, so erhält man

1. NaH_2PO_4, primäres phosphorsaures Natrium oder *Mononatriumphosphat*, reagiert sauer;
2. Na_2HPO_4, sekundäres phosphorsaures Natrium oder *Dinatriumphosphat*, reagiert schwach alkalisch;
3. Na_3PO_4, tertiäres phosphorsaures Natrium oder *Trinatriumphosphat*, reagiert stark alkalisch.

Das gewöhnlichste und beständigste dieser Salze, die *alle drei* in Wasser löslich sind, ist das Dinatriumphosphat Na_2HPO_4, das als „Natrium phosphoricum" in den Handel kommt und durch Sättigen von Natronlauge mit Phosphorsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion erhalten werden kann, $2\,NaHO + H_3PO_4 = 2\,H_2O + Na_2HPO_4$; es kristallisiert aus der Lösung bei gew. Temp. mit $10\,H_2O$ in monoklinen Prismen, die an der Luft unter Abgabe von Kristallwasser verwittern, geht beim Glühen unter Abgabe von Wasser in Natriumpyrophosphat über, $2\,Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$.

Von besonderer Wichtigkeit sind die Phosphate des Calciums. Da Ca zweiwertig ist, also für 2 H eintritt, leiten sich seine Salze von dem Doppelmolekül $H_6(PO_4)_2$ ab, nämlich

$CaH_4(PO_4)_2$, primäres phosphorsaures Calcium oder *Monocalciumphosphat*,
$Ca_2H_2(PO_4)_2$, sekundäres phosphorsaures Calcium oder *Dicalciumphosphat*,
$Ca_3(PO_4)_2$, tertiäres phosphorsaures Calcium oder *Tricalciumphosphat*.

Von diesen drei Salzen ist *nur das primäre* in Wasser löslich, die beiden letzteren sind unlöslich.

Das tertiäre Phosphat kommt in der Natur vor, und zwar kristallisiert als *Apatit*, in dichten Massen als *Phosphorit*, außerdem ist es, wenn auch nur in geringen Mengen in fast allen kristallinischen Gesteinen enthalten. Durch Verwitterung derselben gelangt es in den Ackerboden und bildet hier ein unentbehrliches Nährmittel für die Pflanzen, die besonders zur Samenbildung des Phosphors bedürfen. Mit der Pflanzennahrung gelangt der Phosphor in den tierischen Körper, wo er zur Bildung der Knochen, sowie der Gehirn- und Nervensubstanz dient. Die Knochen bestehen etwa zu $^1/_3$ ihres Gewichtes aus organischem leimgebendem Gewebe, dem Knochenknorpel, und zu $^2/_3$ aus unorganischen Salzen, Knochenerde. Glüht man einen Knochen unter Luftzutritt, so verbrennt die organische Substanz vollständig zu gasförmigen Produkten (H_2O und CO_2), die Knochenerde bleibt in der Form des Knochens als leicht zerreibliche Masse, *Knochenasche*, zurück, die etwa zu 85% aus tertiärem Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ besteht. Sie bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung aller Phosphorverbindungen, sowie des Phosphors selbst (zuerst von Scheele

---

Apatit ist ein im hexagonalen System kristallisierendes, farbloses Mineral von der typischen Härte 5, sp. G. 3,16—3,22. Seiner Zusammensetzung nach ist es ein tertiäres Calciumphosphat mit einem Gehalt von Chlor oder Fluor und stellt meist ein Gemenge von Chlor- und Fluorapatit dar, $Ca_5Cl(PO_4)_3$ und $Ca_5Fl(PO_4)_3$. Man kann diese Verbindungen sich entstanden denken aus 3 Mol. $H_3PO_4 = H_9(PO_4)_3$, worin 8 H durch 4 Ca, das 9. durch die einwertige Atomgruppe —Ca—Cl bzw. —Ca—Fl ersetzt ist. *Fluor*, ein farbloses Gas, ist ein dem Chlor nahestehendes einwertiges Metalloid in der Gruppe der Halogene oder Salzbildner (Fluor, Chlor, Brom, Jod), so genannt, weil sie mit Metallen direkt Salze bilden. Es ist hauptsächlich durch seine große Affinität zu fast allen Elementen gekennzeichnet, mit denen es sich so energisch verbindet, daß seine Reindarstellung erst in jüngster Zeit gelungen ist. Nur mit Sauerstoff geht es keinerlei Verbindungen ein.

in Schweden 1775 ausgeführt). Der Phosphor wird von Pflanzen nur in Form von gelösten Phosphaten aufgenommen und anderseits von den Tieren als Stoffwechselprodukt in dem Harn ausgeschieden, aus dem er auch zuerst von den Alchimisten Brandt und Kunkel in Hamburg 1689 erhalten wurde.

Der Wasserstoff der Phosphorsäure kann auch durch verschiedene Metalle ersetzt werden.

Phosphorsalz.

Versuch 70. Wir mischen heiß konzentrierte Lösungen äquivalenter, d. h. im Verhältnis der Molekulargewichte stehender, Mengen von Salmiak NH_4Cl und Dinatriumphosphat $Na_2HPO_4 + 10\,H_2O$ und lassen erkalten — es kristallisiert durch Austausch von NH_4 mit einem Atom Na ein Salz von der Zusammensetzung $NaNH_4HPO_4 + 4\,H_2O$, monoklin, aus, $NH_4Cl + Na_2HPO_4 = NaCl + NaNH_4HPO_4$.
$NaNH_4HPO_4$ ist sekundäres Natriumammoniumphosphat oder Phosphorsalz. Wir befreien das Salz in einem Trichter durch Abspülen mit destilliertem Wasser von anhaftender Mutterlauge, d. i. die Flüssigkeit, aus welcher es sich ausgeschieden hat; Spuren von NaCl entfernen wir durch Umkristallisieren.

Versuch 71. Wir glühen Phosphorsalz vor dem Lötrohre auf Kohle — es bläht sich stark auf unter Freiwerden von alkalisch reagierenden Dämpfen, bei weiterem Glühen verwandelt es sich in eine wasserhelle durchsichtige Perle, Phosphorsalzperle. Wir bringen an dieselbe eine Spur Kupferoxyd CuO und glühen sie noch einmal durch — sie bleibt durchsichtig, färbt sich aber schön grün. — Das Phosphorsalz verwandelt sich beim Glühen unter Abgabe von Wasser und Ammoniak in Natriummetaphosphat $NaPO_3$, das die Eigenschaft besitzt, Metalloxyde, zum Teil mit charakteristischer Farbe, zu lösen und daher in der analytischen Chemie zum Nachweis gewisser Metalle eine Rolle spielt.

$$NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3,$$
$$NaPO_3 + CuO = NaCuPO_4;$$

$NaCuPO_4$ ist Natriumkupferphosphat.

Darstellung des tertiären Calciumphosphats.

Versuch 72. Wir fügen zu einer verdünnten mit Ammoniak versetzten Lösung von Dinatriumphosphat so lange Calciumchlorid $CaCl_2$*) hinzu, als noch ein Niederschlag fällt — der gallertartige Niederschlag ist tertiäres Calciumphosphat,

$$2\,Na_2HPO_4 + 2\,NH_3 + 3\,CaCl_2 = \underbrace{Ca_3(PO_4)_2} + 4\,NaCl + 2\,NH_4Cl.$$

Das Ammoniak hat, wie aus der Gleichung ersichtlich, den Zweck, die beim Ersetzen des Wasserstoffs durch Ca entstehende Salzsäure zu binden. Wir können auch annehmen, daß NH_3 sich mit Na_2HPO_4 zu $Na_2NH_4PO_4$ vereinigt:

$$Na_2HPO_4 + NH_3 = Na_2NH_4PO_4,$$
$$2\,Na_2NH_4PO_4 + 3\,CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,NaCl + 2\,NH_4Cl.$$

Wir waschen den Niederschlag durch Dekantieren aus, indem wir ihn mit möglichst viel reinem Wasser in einen hohen Cylinder bringen, sich absetzen lassen und die darüber stehende Flüssigkeit abgießen. Durch Wiederholen dieser Operation und letztmaliges Auswaschen auf einem geräumigen Filter mit destilliertem Wasser entfernen wir die gelösten Chloride, NaCl, NH_4Cl und ev. $CaCl_2$, aus der Flüssigkeit, die mit Silbernitratlösung keine Trübung mehr geben darf, und erhalten in dem getrockneten Niederschlage chemisch reines Tricalciumphosphat als weißes amorphes Pulver.

Verhalten des tertiären Calciumphosphats zu Säuren.

Versuch 73. Das Salz wird in Wasser fein verteilt, „aufgeschwemmt", und demselben tropfenweise Salzsäure zugesetzt — es löst sich allmählich zu einer klaren wasserhellen Flüssigkeit. Unter Bildung von löslichem Calciumchlorid $CaCl_2$ entstehen durch Austausch des Ca mit dem Wasserstoff der Salzsäure nach einander erst das unlösliche sekundäre Phosphat, dann das lösliche primäre Salz und endlich freie Phosphorsäure nach den Gleichungen:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,HCl = Ca_2H_2(PO_4)_2 + CaCl_2,$$
$$Ca_2H_2(PO_4)_2 + 2\,HCl = Ca\,H_4(PO_4)_2 + CaCl_2,$$
$$CaH_4(PO_4)_2 + 2\,HCl = 2\,H_3PO_4 + CaCl_2.$$

*) Anmerkung. Über Calciumchlorid siehe Note Seite 42.

Mittels verdünnter Salzsäure kann man aus Knochen also das tertiäre Phosphat ausziehen, das organische leimgebende Gewebe bleibt nach dem Auswaschen mit Wasser als elastische biegsame Masse in Form des Knochens zurück. Je nach der angewandten Menge Salzsäure hat man in der Lösung das primäre Phosphat oder freie Phosphorsäure.

Wir ändern den letzten Versuch dahin ab, daß wir statt der Salzsäure verdünnte Schwefelsäure anwenden — es tritt keine klare Lösung ein, vielmehr bleibt ein Niederschlag bestehen. Der Vorgang ist derselbe wie bei Anwendung der Salzsäure mit dem Unterschiede, daß an Stelle des leicht löslichen $CaCl_2$ das sehr wenig lösliche (1 Teil in 400 Teilen Wasser) $CaSO_4$, Calciumsulfat als Niederschlag auftritt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 = Ca_2H_2(PO_4)_2 + CaSO_4,$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_4,$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,H_3PO_4 + 3\,CaSO_4.$$

Sowohl Salzsäure als auch besonders Schwefelsäure werden zur technischen Herstellung der Phosphorsäure aus Knochenasche angewandt.

Superphosphat.

Von wirtschaftlicher Bedeutung ist die Anwendung der Schwefelsäure zum Aufschließen der Knochenasche, d. h. zum Überführen des unlöslichen tertiären Phosphats in die lösliche Form des primären, insofern als ein Gemenge von $CaH_4(PO_4)_2$ und $CaSO_4$ als Superphosphat das wichtigste künstliche phosphathaltige Düngemittel neben Stalldünger und Guano (Exkremente von Seevögeln) ist. Das sonst angewandte Knochenmehl kann nur langsam durch im Boden vorhandene Säuren, die zum Teil von den Wurzeln ausgeschieden werden, aufgeschlossen und als Nährmittel verwendet werden.

Darstellung des Phosphors.

Die Darstellung des Phosphors aus Knochenasche beruht auf der großen Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff bei hohen Temperaturen, wobei sich diese beiden Elemente nicht zu CO_2, sondern zu CO, dem überaus giftigen Kohlenoxydgas verbinden. Indessen kann das Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 weder im freien Zustande noch auch in Verbindung mit $3\,CaO$ im tertiären Phosphat $Ca_3(PO_4)_2 = 3\,CaO \cdot P_2O_5$ durch Kohle zu Phosphor reduziert werden; anders verhält es sich dagegen mit dem Metaphosphat $Ca(PO_3)_2$, in welchem 1 Mol. P_2O_5 mit 1 Mol. CaO verbunden ist, $Ca(PO_3)_2 = CaO \cdot P_2O_5$. Glüht man ein Gemenge von $Ca(PO_3)_2$ mit Kohle heftig, so werden in 3 Molekülen des Salzes $2\,P_2O_5$ unter Reduktion zu Phosphor durch $10\,C$ abgespalten, während das dritte P_2O_5 mit $3\,CaO$ sich zu tertiärem Salz vereinigt, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$\left\{\begin{array}{l} CaO\,P_2O_5 \\ CaO\,|\,P_2O_5 \\ CaO\,|\,P_2O_5 \end{array}\right. + 10\,C = Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO + 4\,P.$$

Das Verfahren der Phosphordarstellung ist hiernach kurz folgendes: Knochenasche wird durch Erwärmen mit 2/3 ihres Gewichtes Schwefelsäure in das primäre Phosphat übergeführt,

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_4,$$

die Lösung wird vom ausgeschiedenen Calciumsulfat getrennt und, mit Kohlenpulver innig gemengt, zur Rotglut erhitzt, wodurch das primäre Phosphat in das Metaphosphat übergeht,

$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2\,H_2O.$$

Der Glührückstand wird nun in Retorten von feuerfestem Ton zur Weißglut erhitzt und dabei das Metaphosphat zu dem tertiären unter Freiwerden von Phosphor reduziert,

$$3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO + 4\,P.$$

Der dampfförmig entweichende Phosphor wird in Wasser geleitet und hier verdichtet. Zur Reinigung wird er noch einmal destilliert und unter Wasser in Stangen gegossen, in welcher Form er in den Handel gebracht wird.

$CaSO_4 + 2H_2O$, monoklin, findet sich in der Natur in großen Ablagerungen als Gips mit der Härte 2 des Steinsalzes, bisweilen etwas weniger hart als dieses, sp. G. = 2,2—2,4. Die Kristalle sind ausgezeichnet spaltbar parallel den Flächen des Klinopinakoids $\infty P \infty$, (Marienglas). Die dichten und feinkörnigen Varietäten werden als Alabaster zu Ornamenten und Schmuckgegenständen verarbeitet.

Phosphorwasserstoff.

Versuch 74. Wir erwärmen in einer mit dem Wasserstoffentwickelungsapparate verbundenen Kochflasche, deren Ableitungsrohr unter warmem Wasser in einer Glasschale mündet, einige erbsengroße Stücke Phosphor mit starker Kalilauge (5 g KHO in 10—15 ccm Wasser), nachdem aus der Flasche durch Zuleiten von Wasserstoff alle Luft ausgetrieben ist — es entwickelt sich ein Gas von eigentümlichem, knoblauchartigem Geruch, das durch das Wasser in Blasen entweicht; dabei entzündet sich jede Blase, sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, und die Verbrennungsprodukte steigen in Form von Rauchringen empor, die während des Steigens immer größer werden. Das entweichende Gas ist Phosphorwasserstoff PH_3, seine Verbrennungsprodukte sind P_2O_5 und H_2O,

$$2\,PH_3 + 4\,O_2 = P_2O_5 + 3\,H_2O.$$

Leitet man das Gas durch eine von einer Kältemischung umgebene Röhre, so verliert es die Eigenschaft, sich von selbst zu entzünden; in der Röhre bleibt aber eine Flüssigkeit zurück, die sich an der Luft von selbst entzündet, dies ist flüssiger Phosphorwasserstoff von der Zusammensetzung P_2H_4. Er stellt eine farblose, in Wasser unlösliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, die bei 57° siedet. Wir schließen hieraus, daß der gasförmige Phosphorwasserstoff an sich nicht selbstentzündlich ist, sondern es erst dadurch wird, daß ihm Spuren von flüssigem Phosphorwasserstoff in Dampfform beigemengt sind, PH_3 entzündet sich im reinen Zustande erst bei 100°. Er ist ein farbloses, sehr giftiges Gas von widrigem Geruch und dem specifischen Gewichte 17, entsprechend seinem Molekulargewichte 34. Seiner Zusammensetzung nach dem Ammoniak NH_3 entsprechend, weicht es von diesem durch seine geringere Beständigkeit ab, indem es durch mäßiges Erhitzen, sowie durch Einwirkung des Lichtes und elektrischer Funken in Phosphor und Wasserstoff zerfällt, anderseits dadurch, daß es nur schwach basische Eigenschaften besitzt. Es verbindet sich mit HCl nur bei niederen Temperaturen, —30 bis —35°, oder bei gew. Temp. unter einem Druck von 20 Atmosphären zu PH_4Cl Phosphoniumchlorid, leichter mit Jodwasserstoff HJ zu PH_4J, Phosphoniumjodid, das farblose diamantglänzende Rhomboeder bildet und durch Wasser in seine Bestandteile PH_3 und HJ zerlegt wird.

Niedere Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

Die Einwirkung der Kalilauge auf Phosphor erfolgt nach der Gleichung

$$4\,P + 3\,KHO + 3\,H_2O = 3\,KH_2PO_2 + PH_3.$$

Die Verbindung KH_2PO_2 bleibt im Wasser gelöst, sie ist das Kaliumsalz der unterphosphorigen Säure H_3PO_2, einer farblosen Flüssigkeit, die durch Sauerstoffaufnahme leicht in die Phosphorsäure übergeht, $H_3PO_2 + O_2 = H_3PO_4$.
Diese Säure ist in doppelter Hinsicht bemerkenswert. Von den 3 Wasserstoffatomen im Molekül ist nur eins durch Metall ersetzbar, sie ist also eine einbasische Oxysäure $H_2PO \cdot OH$, sodann gibt es kein Anhydrid dieser Säure; ihre Salze heißen Hypophosphite, KH_2PO_2 ist Kaliumhypophosphit.

Eine dritte Oxysäure des Phosphors ist die phosphorige Säure, H_3PO_3; sie steht dem Sauerstoffgehalt nach zwischen der unterphosphorigen Säure und der Phosphorsäure, in die sie durch Sauerstoffaufnahme ebenfalls leicht übergeht ($H_3PO_3 + O = H_3PO_4$), sie ist eine 2basische Oxysäure $HPO(OH)_2$ und bildet als solche 2 Reihen von Salzen, die Phosphite heißen. Sie stellt eine farblose Kristallmasse dar, die an feuchter Luft zer-

---

Jod, $\overset{I}{J}$, bildet als einwertiges Metalloid das letzte Glied in der Gruppe der Halogene und kommt in Form grauschwarzer metallglänzender rhombischer Tafeln in den Handel, es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas und besitzt einen eigentümlichen an Chlor erinnernden Geruch. Erwärmt man einen Kristall in einem Reagenzgläschen, so verwandelt er sich, scheinbar ohne zu schmelzen, in violetten Dampf, daher sein Name, der „veilchenblau" bedeutet. Besonders charakteristisch ist sein Verhalten zu Stärkekleister, der durch freies Jod blau gefärbt wird. Es ist wenig löslich in Wasser, reichlicher in Alkohol (Jodtinktur) und Schwefelkohlenstoff. Die Verbindung des Jods mit Wasserstoff HJ, Wasserstoffjodid oder Jodwasserstoff, erhält man in wäßriger farbloser Lösung als Jodwasserstoffsäure, wenn man Schwefelwasserstoff in Wasser leitet, in dem Jod aufgeschlemmt ist: $2\,J + H_2S = 2\,HJ + \underbrace{S}$.

Die Verbindung HJ ist nicht sehr beständig und wird schon durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft unter Braunfärbung zersetzt, Jod scheidet sich schließlich in Kristallen aus, $4\,HJ + O_2 = 2\,H_2O + \underbrace{4\,J}$.

fließt, und entsteht neben anderen Oxydationsprodukten, wenn sich feuchter Phosphor an der Luft oxydiert. Ihr Anhydrid ist P_2O_3, Phosphortrioxyd ($2\,H_3PO_3 - 3\,H_2O = P_2O_3$), das beim Leiten von trockner Luft über schwach erhitzten Phosphor entsteht und eine weiße flockige Masse darstellt.

Arsenik. $\overset{III}{As} = 75$.

Als drittes Glied in der Gruppe der dreiwertigen Metalloide schließt sich an den Phosphor das Arsen As = 75 an, dessen Sauerstoffverbindung As_2O_3, Arsentrioxyd, als weißer Arsenik, Arsenik oder Rattengift, in den Handel gebracht wird.

Verhalten des Arseniks beim Erhitzen.

Versuch 75. Eine Messerspitze von Arsenik wird in einem Reagenzgläschen erhitzt — es sublimiert, ohne zu schmelzen, und setzt sich an der Wandung des Gläschens als feines Pulver wieder ab; erhitzt man es aber in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen, also unter Druck, so schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen glasartigen Masse. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß der Siedepunkt des Arseniks niedriger liegt als sein Schmelzpunkt, aber bei Vergrößerung des Druckes über letzteren steigt.

Auf diesem Verhalten des Arseniks beim Erhitzen beruht das Verfahren der Reinigung des bei der „Verhüttung" arsenhaltiger Erze gewonnenen Arseniks. Beim Rösten (Erhitzen unter Luftzutritt) dieser Erze verbindet sich alles Arsen mit dem Sauerstoff der Luft zu As_2O_3; dies entweicht dampfförmig und wird in gemauerte Kammern oder Kanäle geleitet, wo es sich als Giftmehl absetzt. Zur Reinigung wird es nochmals in eisernen Cylindern sublimiert und als Arsenikglas erhalten, das aber bei längerem Aufbewahren kristallinisch, also undurchsichtig und porzellanartig wird unter Erniedrigung seines specifischen Gewichtes von 3,74 auf 3,69.

Verhalten des Arseniks zu Wasser, arsenige Säure.

Versuch 76. Eine kleine Probe von Arsenik wird in einem Reagenzglase mit Wasser erhitzt — er bleibt zum größten Teil an der Oberfläche des Wassers, die Lösung zeigt aber einen widrigen metallischen Geschmack und reagiert schwach sauer.

As_2O_3 löst sich nur wenig in Wasser und verbindet sich mit demselben zu arseniger Säure, und zwar sowohl mit $3\,H_2O$ zu $2\,H_3AsO_3$, orthoarseniger Säure, als auch mit $2\,H_2O$ zu $H_4As_2O_5$ und mit einem Molekül H_2O zu $2\,HAsO_2$, metarseniger Säure. Keine dieser drei Säuren ist frei bekannt, sie können aber alle drei in der Lösung enthalten sein; beim Eindampfen geben sie unter Abspaltung von Wasser wieder As_2O_3, das Anhydrid der arsenigen Säure, Arsenigsäureanhydrid.

Die Salze der arsenigen Säure heißen Arsenite, und zwar leiten sich die der Alkalimetalle von der metarsenigen Säure $HAsO_2$ ab, sie sind in Wasser löslich und können durch Auflösen von As_2O_3 in Kali- oder Natronlauge erhalten werden:

$$As_2O_3 + 2\,NaHO = 2\,NaAsO_2 + H_2O.$$

Verhalten des Arseniks zu Oxydationsmitteln, Arsensäure.

Versuch 77. Erhitzt man Arsenik mit konzentrierter Salpetersäure, so treten braunrote Dämpfe von NO_2 auf, As_2O_3 wird zu As_2O_5 oxydiert, das sich mit Wasser zu Arsensäure H_3AsO_4 verbindet,

$$As_2O_3 + 2\,O = As_2O_5,$$
$$As_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3AsO_4.$$

As_2O_5, Arsenpentoxyd, ist das Anhydrid der Arsensäure, Arsensäureanhydrid; H_3AsO_4 ist Orthoarsensäure, sie scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in rhombischen Kristallen aus, die an der Luft zerfließen. Sie entspricht der Orthophosphorsäure, der sie sich auch analog beim Erhitzen verhält. Bei 140°—180° geben 2 Moleküle der Säure 1 Mol. H_2O ab unter Bildung von Pyroarsensäure,

$$2\,H_3AsO_4 - H_2O = H_4As_2O_7;$$

bei 200° geht diese in die Metarsensäure über,

$$H_4As_2O_7 - H_2O = 2\,HAsO_3;$$

bei Rotglut gibt die Metarsensäure im Gegensatz zur Metaphosphorsäure den Rest des Wassers ab und verwandelt sich in Arsensäureanhydrid,

$$2\,HAsO_3 - H_2O = As_2O_5,$$

das bei starkem Glühen in As_2O_3 und O_2 zerfällt.

Die Salze der Arsensäure heißen Arseniate, diejenigen der Alkalimetalle gehen leicht aus den betreffenden Arseniten durch Sauerstoffaufnahme hervor — die Arsenite der Alkalimetalle sind starke Reduktionsmittel.

Verhalten des Arseniks zu Reduktionsmitteln, Arsen, Arsenwasserstoff.

Versuch 78. Wir bringen in das Ende eines einseitig zugeschmolzenen ausgezogenen Glasröhrchens eine Spur von Arsenik, und darüber einen Splitter von Holzkohle, der den Arsenik nicht berühren darf. Hierauf erhitzen wir die Kohle zum Glühen und bringen durch Neigen des Röhrchens den Arsenik zum Verdampfen — an der Erweiterung des Röhrchens entsteht ein dunkler spiegelnder Ring von Arsen. As_2O_3 ist in Berührung mit der glühenden Kohle zu Arsen reduziert, das sich an höheren Stellen der Wandung als Arsenspiegel absetzt. Die Reduktion erfolgt nach der Gleichung $As_2O_3 + 3\,C = 2\,As + 3\,CO$.
Der Arsenspiegel kann durch Erhitzen an andere Stellen getrieben werden — Arsen sublimiert, ohne zu schmelzen, und kann wie Arsenik nur unter Druck geschmolzen werden.

Auf der leichten Reduzierbarkeit des Arseniks durch Kohle beruht die technische Darstellung des Arsens aus Arsenik, indem dieser mit Kohle gemengt in langen tönernen Röhren geglüht wird. Das Arsen wird aber auch direkt aus dem als Scherbenkobalt oder Fliegenstein vorkommenden gediegenen Arsen, sowie aus seinem wichtigsten Erze dem Arsenkies FeSAs, rhombisch, durch Glühen unter Luftabschluß gewonnen und zwar aus letzterer Verbindung unter Zusatz von etwas Eisen, wobei Arsen sublimiert,

$$FeSAs = FeS + As.$$

Das durch Sublimation erhaltene Arsen stellt eine grauweiße mehr oder weniger metallglänzende, schuppig-kristallinische Masse dar. Unter Druck geschmolzenes Arsen erstarrt zu einer glänzenden stahlgrauen Masse von kristallinischem Bruch. Wird Arsendampf schnell abgekühlt, so entsteht amorphes Arsen. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich Arsen und verbrennt mit bläulicher Flamme unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches zu As_2O_3. Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich an trockner Luft unverändert, an feuchter Luft oxydiert es und nimmt giftige Eigenschaften an, die es in elementarem Zustande nicht besitzt. Pulverisiertes Arsen, auf feuchtes Papier gestreut, dient zum Vergiften von Fliegen, daher die Bezeichnung „Fliegenstein".

Versuch 79. Wir bringen in den Wasserstoffentwickelungsapparat eine Spur von Arsenik, lassen den entwickelten Wasserstoff durch ein mit Stücken von geschmolzenem Calciumchlorid gefülltes Glasrohr (Trockenröhre) streichen und durch ein am Ende aufwärts gebogenes in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr austreten — der angezündete Wasserstoff brennt mit fahler Flamme, an einem in dieselbe gehaltenen Porzellanscherben setzen sich dunkle Flecken ab. Sodann wird das Ableitungsrohr an einer Stelle erhitzt — es setzt sich unmittelbar hinter derselben ein spiegelnder dunkler Ring ab.

Durch den frei werdenden Wasserstoff wird As_2O_3 zu Arsenwasserstoff AsH_3 reduziert,

$$As_2O_3 + 12\,H = 2\,AsH_3 + 3\,H_2O;$$

AsH_3 entweicht gleichzeitig mit Wasserstoff und verbrennt mit gelblicher Flamme zu As_2O_3 und H_2O nach der Gleichung $2\,AsH_3 + 3\,O_2 = As_2O_3 + 3\,H_2O$;
durch den Porzellanscherben wird die Flamme unter die Entzündungstemperatur des Arsens abgekühlt, letzteres setzt sich als Arsenflecken ab, Wasserstoff brennt weiter. Durch Erhitzen des Ableitungsrohres wird AsH_3 in seine Bestandteile zerlegt, Arsen setzt sich als Arsenspiegel ab, $2\,AsH_3 = 2\,As + 3\,H_2$.
Die Entstehung des Arsenwasserstoffs unter den angegebenen Bedingungen und sein Verhalten dient nach dem Verfahren von Marsh zur Entdeckung der geringsten Spuren von Arsenik in Vergiftungsfällen (Arsenprobe).

Calciumchlorid, $CaCl_2$, kann durch Auflösen von gebranntem Kalk, CaO, in Salzsäure erhalten werden und kristallisiert aus der Lösung mit 6 Mol. H_2O in großen wasserhellen hexagonalen Prismen, die an der Luft zerfließen. Bei 200° gibt es 4 Mol. H_2O ab, und es bleibt eine poröse sehr hygroskopische weiße Masse zurück, bei höherer Temperatur wird es wasserfrei, schmilzt bei 719° und erstarrt beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse, die sehr energisch Wasser anzieht und daher, wie im vorliegenden Falle, zum Trocknen von Gasen benutzt wird. Mit Schnee oder Eis gemischt liefert das kristallisierte Salz eine äußerst wirksame Kältemischung (—48°).

Der Arsenwasserstoff ist ein farbloses Gas von knoblauchartigem Geruch und äußerst giftiger Wirkung. Er ist in seinen Eigenschaften dem Phosphorwasserstoff sehr ähnlich, aber noch weniger beständig als dieser, und besitzt kaum noch basische Eigenschaften.

Verhalten des Arseniks zu Salzsäure, Arsentrichlorid.

In Salzsäure ist Arsenik reichlicher löslich als in Wasser, die Lösung enthält neben As_2O_3 bzw. arseniger Säure die Verbindung $AsCl_3$, Arsentrichlorid:

$$As_2O_3 + 6\,HCl = 2\,AsCl_3 + 3\,H_2O.$$

Siedet man nämlich die Lösung, so zeigt sich der entweichende Dampf arsenhaltig. Da aber weder As_2O_3 noch arsenige Säure unter diesen Umständen flüchtig ist, so kann das Arsen in den Wasserdampf nur in Form des flüchtigen Chlorids gelangen. Dampft man die Lösung zur Trockene, so bleibt As_2O_3 zurück, dasselbe kristallisiert sogar aus der heiß gesättigten Lösung in starker Salzsäure beim Erkalten in diamantglänzenden Oktaedern aus. Freies Arsentrichlorid wird durch direkte Vereinigung des Arsens mit Chlor erhalten.

Versuch 80. Wir streuen in einen mit Chlor gefüllten Cylinder pulverförmiges Arsen — dasselbe verbindet sich mit dem Chlor unter Bildung eines Funkenregens, wie pulverisiertes Antimon, zu Arsentrichlorid, einer farblosen schweren Flüssigkeit, die bei 134° siedet und an feuchter Luft Nebel bildet. Durch Wasser wird es nämlich teilweise in As_2O_3 und HCl zerlegt: $2\,AsCl_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 6\,HCl$,
und zwar um so mehr, je reichlicher Wasser zugesetzt wird, so daß sich zwischen $H_2O, AsCl_3$ HCl und As_2O_3 ein Gleichgewichtszustand herausbildet, der von der Konzentration der Stoffe abhängig ist.

Eine sich von dem Arsenpentoxyd, As_2O_5, ableitende Chlorverbindung $AsCl_5$ gibt es nicht.

Verhalten der salzsauren Lösung des Arseniks zu Schwefelwasserstoff, Arsentrisulfid.

Versuch 81. Wir leiten in eine salzsaure Lösung von As_2O_3 Schwefelwasserstoff H_2S — es entsteht ein gelber Niederschlag nach der Gleichung

$$2\,AsCl_3 + 3\,H_2S = \underbrace{As_2S_3} + 6\,HCl.$$

As_2S_3, Arsentrisulfid, ist der gelbe Niederschlag, es ist unlöslich in Wasser und Salzsäure, die Umsetzung ist also eine vollständige, und da As_2S_3 beim Trocknen keine Veränderung erfährt, dient es zur quantitativen Bestimmung des Arsens.

Wir entfernen durch Dekantieren möglichst die Salzsäure und setzen zum Niederschlage Natriumhydrosulfid NaHS — er löst sich glatt auf. Der Vorgang ist hierbei derselbe, als wenn As_2O_3 in NaHO gelöst wird. Es entsteht ein arsenigsaures Salz, in dem aber der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, nebenbei bildet sich statt H_2O Schwefelwasserstoff, H_2S, wie folgende Gleichung zeigt: $As_2S_3 + 6\,NaHS = 3\,H_2S + 2\,Na_3AsS_3$.

Sulfosalze.

Salze, in denen wie im vorliegenden Na_3AsS_3 der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, heißen Sulfosalze.

Na_3AsS_3 ist sulfarsenigsaures Natrium oder Natriumsulfarsenit, es ist ein Salz der sulfarsenigen Säure H_3AsS_3, die aber nicht existiert, sondern beim Ausscheiden durch eine andere Säure sofort in As_2S_3 und H_2S zerfällt:
Wir setzen zur Lösung des sulfarsenigsauren Natriums Salzsäure — es fällt wieder der gelbe Niederschlag von As_2S_3 nach der Gleichung

$$2\,Na_3AsS_3 + 6\,HCl = \underbrace{As_2S_3} + 3\,H_2S + 6\,NaCl.$$

Wir setzen endlich zu dem wieder entstandenen Niederschlage Natronlauge — er löst sich ebenfalls auf.

Arsentrisulfid ist auch in Alkalien löslich unter Bildung eines Gemisches von Arsenit und Sulfarsenit. Wir können annehmen, daß unter der Einwirkung von NaHO zunächst ein Arsenit neben H_2S entsteht nach der Gleichung

$$As_2S_3 + 6\,NaHO = 3\,H_2S + 2\,Na_3AsO_3,$$

H_2S verbindet sich mit NaHO zu H_2O und NaHS, welches letztere weiteres As_2S_3 zu einem Sulfosalz löst.

Wir schließen aus diesen Versuchen, daß As_2S_3 nur aus saurer Lösung durch H_2S ausgefällt werden kann.

As_2S_3 kommt in der Natur vor als Auripigment oder gelbe Arsenblende, ein rhombisch kristallisierendes Mineral von goldgelber Farbe mit Perlmutterglanz auf den Spaltungsflächen (brachydiagonal).

Außerdem findet sich in der Natur As_2S_2 als Realgar oder rote Arsenblende, monoklin, ein rotes Mineral mit pomeranzgelbem Strich.

Wie arsenigsaures Natrium durch Aufnahme von Sauerstoff in arsensaures Natrium übergeht, so geht auch das sulfarsenigsaure Natrium beim Erwärmen der Lösung mit Schwefel in sulfarsensaures Natrium oder Natriumsulfarseniat Na_3AsS_4 über, aus dessen Lösung durch Salzsäure Arsenpentasulfid As_2S_5 als ein dem Arsentrisulfid ähnlicher gelber Niederschlag gefällt wird: $Na_3AsS_3 + S = Na_3AsS_4$

$$2\,Na_3AsS_4 + 6\,HCl = \underbrace{As_2S_5} + 3\,H_2S + 6\,NaCl.$$

As_2S_5 ist eine ziemlich unbeständige Verbindung, die leicht in As_2S_3 und S_2 zerfällt.

Antimon.

Das Antimon, das wir bereits als silberglänzendes, sehr sprödes Metall von blättrig-kristallinischem Bruch in seinem Verhalten beim Erhitzen an der Luft, sowie zu Chlor kennen gelernt haben, schließt sich, obwohl seiner physikalischen Natur nach ganz Metall, in seinem chemischen Verhalten so eng an das Arsen an, daß fast alle mit diesem Element bzw. seinen Verbindungen ausgeführten Versuche direkt auf das Antimon übertragen werden können. Es findet sich in der Natur in Verbindung mit Schwefel als Antimonglanz, Sb_2S_3, rhombisch, isomorph mit dem analog zusammengesetzten Auripigment As_2S_3. Die Kristalle sind meist lang-säulenförmig oder nadelförmig von bleigrauer Farbe und starkem Metallglanz, daher hat das Mineral auch den Namen „Grauspießglanz", H. = 2, sp. G. = 4,6 bis 4,7. Aus ihm wird fast ausschließlich das Antimon gewonnen.

Darstellung des Antimons.

Versuch 82. In einem beiderseits offenen geneigt gehaltenen Glasröhrchen wird eine Probe von Antimonglanz erhitzt — die Wandung des Röhrchens beschlägt mit einem weißen Pulver, sauer reagierende Dämpfe entweichen, die sich durch den Geruch als Schwefeldioxyd erweisen; das weiße Pulver ist Antimonoxyd, Sb_2O_3, es hat also eine Oxydation stattgefunden nach der Gleichung

$$Sb_2S_3 + 9\,O = Sb_2O_3 + 3\,SO_2$$

$$\text{bzw. } 2\,Sb_2S_3 + 9\,O_2 = 2\,Sb_2O_3 + 6\,SO_2.$$

Dieser Versuch gibt uns eine Anschauung von dem Röstprozeß, durch welchen Antimonglanz im großen beim Erhitzen unter Luftzutritt in Antimonoxyd übergeführt wird unter Entweichen von SO_2, das in Bleikammern weiter zu Schwefelsäure verarbeitet wird. Das auf diese Weise erhaltene Sb_2O_3 wird sodann durch Glühen mit Kohle unter Luftabschluß zu Antimon reduziert, $Sb_2O_3 + 3\,C = 2\,Sb + 3\,CO$.
Das Antimon kann aber auch direkt aus dem Antimonglanz durch Glühen mit Eisen (Weißblechabfällen) unter Luftabschluß gewonnen werden, wobei sich das Eisen mit dem Schwefel zu Ferrosulfid FeS verbindet. $Sb_2S_3 + 3\,Fe = 2\,Sb + 3\,FeS$.
Diese letztere Art der Gewinnung („Niederschlagsarbeit") wird besonders in England angewendet. Dabei wird das Metall in konische Formen gegossen und zur Reinigung nochmals mit geeigneten Zuschlägen umgeschmolzen und in flache quadratische Formen umgegossen.

Legierungen des Antimons.

Das Antimon findet seiner Sprödigkeit wegen für sich keinerlei praktische Verwendung, dagegen bildet es, besonders mit Blei und Zinn, wertvolle Legierungen. Antimonblei kommt mit bis zu 20 % Antimon als Hartblei in den Handel. Das deutsche Letternmetall ist ein Antimonblei mit etwa 15 % Antimon, es ist hart, ohne spröde zu sein und füllt beim Gießen, da es sich beim Erstarren ausdehnt, die Formen genau aus. Eine silberähnliche Legierung ist das Britanniametall oder „Britanniasilber", es besteht hauptsächlich aus Zinn und Antimon neben einem geringen Gehalt an Zink, bisweilen auch etwas Kupfer. Weißguß oder Antifriktionsmetall, das hauptsächlich für Achsenlager von Lokomotiven verwandt wird, zeigt wechselnde Zusammensetzung, das der Ostbahn ist ein

Hartblei mit 16 % Antimon, während in anderen Fällen das Blei durch Zinn und einige Prozent Kupfer ersetzt ist.

Antimonwasserstoff, SbH_3, entsteht unter denselben Bedingungen wie Arsenwasserstoff; es ist ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruch, verbrennt angezündet mit grünlich weißer Flamme unter Bildung weißer Dämpfe zu Sb_2O_3 und H_2O, liefert wie AsH_3 beim Abkühlen der Flamme auf einem Porzellandeckel graue Flecken, Antimonflecken (die des Arsens sind mehr braun), und beim Erhitzen des Ableitungsrohres, durch das es streicht, einen Antimonspiegel, in welchem beim Glühen sich kleine Tröpfchen von geschmolzenem Antimon bilden, während Arsen leichter sublimiert. Verbindungen des Antimons. Antimonwasserstoff.

Antimontrichlorid, $SbCl_3$, entsteht beim Auflösen von Antimonoxyd in Salzsäure und wird im Gegensatze zum Arsentrichlorid durch Eindampfen der Lösung als eine farblose, blättrig-kristallinische weiche Masse, Antimonbutter, erhalten, die bei 73° schmilzt und bei 223° siedet. Antimontrichlorid.

Versuch 83. Wir erwärmen in einem Reagenzglase Antimonoxyd mit Salzsäure — das Oxyd löst sich auf zu $SbCl_3$, $Sb_2O_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2O$,
wir fügen zu der klaren Lösung Wasser — es entsteht ein weißer Niederschlag. $SbCl_3$ wird durch Wasser in der Weise zersetzt, daß ein Teil des Chlors durch Sauerstoff ersetzt wird unter gleichzeitiger Bildung von HCl. Der Niederschlag hat bei entsprechender Konzentration der Lösung die Zusammensetzung SbOCl, Antimonoxychlorid, seine Zusammensetzung ist nicht konstant, je verdünnter die Lösung ist, um so mehr wird Chlor durch Sauerstoff ersetzt, es entstehen Verbindungen von SbOCl mit Sb_2O_3, wie z. B. $2\,SbOCl \cdot Sb_2O_3$, das als Algarothpulver in der Medizin Verwendung findet. Durch wiederholtes Auswaschen mit warmem Wasser auf einem Filter kann der Niederschlag schließlich in Sb_2O_3 übergeführt werden.

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2\,HCl$$
$$2\,SbOCl + H_2O = Sb_2O_3 + 2\,HCl.$$

SbOCl, das auch als eine Verbindung von Sb_2O_3 mit $SbCl_3$ angesehen werden kann, wird als ein basisches Salz bezeichnet.

Sb_2O_3, Antimontrioxyd, dessen Darstellung und Verhalten zu Salzsäure wir bereits kennen gelernt, löst sich auch in Laugen nach der Gleichung Antimontrioxyd.

$$Sb_2O_3 + 2\,NaHO = 2\,NaSbO_2 + H_2O.$$

$NaSbO_2$ ist antimonigsaures Natrium oder Natriumantimonit, ein sehr unbeständiges Salz der ebenso unbeständigen metantimonigen Säure $HSbO_2$. Sowohl $NaSbO_2$ als auch $HSbO_2$ zerfallen beim Eindampfen bzw. Kochen der Lösung in ihre Bestandteile. Sb_2O_3 spielt also kaum noch die Rolle eines Säureanhydrids und wird als Antimonoxyd bezeichnet. Anders verhält es sich mit der höheren Oxydationsstufe des Antimons, dem Antimonpentoxyd Sb_2O_5. Antimonpentoxyd

Versuch 84. Pulverisiertes Antimon wird mit sehr konzentrierter Salpetersäure erhitzt, bis keine Dämpfe von NO_2 mehr entweichen — der entstehende weiße Niederschlag ist Antimonsäure H_3SbO_4. Der Vorgang ist derselbe wie bei Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphor (S. 36). Antimonsäure.

$$2\,Sb + 10\,HNO_3 = 2\,H_3SbO_4 + 2\,H_2O + 5\,NO_2.$$

Der abfiltrierte, ausgewaschene und getrocknete weiße Niederschlag geht bei mäßigem Erhitzen (auf 275°) unter Abgabe von Wasser in gelbes Sb_2O_5, Antimonsäureanhydrid, über.

Sowohl Sb_2O_3 als auch Sb_2O_5 gehen bei anhaltendem Glühen unter Luftzutritt in Sb_2O_4, Antimontetroxyd, über, das aufgefaßt werden kann als antimonsaures Antimon $SbSbO_4$ und zur quantitativen Bestimmung des Antimons dient.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3, ist im Gegensatz zu As_2S_3 in heißer konzentrierter Salzsäure unter Bildung von $SbCl_3$ und Freiwerden von sehr reinem Schwefelwasserstoff löslich, $Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S$,
wird aber aus verdünnter salzsaurer Lösung durch H_2S als orangeroter amorpher Niederschlag ausgefällt, $2\,SbCl_3 + 3\,H_2S = 6\,HCl + \underbrace{Sb_2S_3}$,
wie folgender Versuch zeigt. Antimontrisulfid.

Versuch 85. Zerstoßener Antimonglanz wird mit starker Salzsäure erwärmt — Schwefelwasserstoff entweicht. Wir fügen zu der H_2S-haltigen abgegossenen Flüssigkeit Wasser — es entsteht ein roter Niederschlag Sb_2S_3; er bildet ein amorphes Pulver, das geschmolzen werden kann und beim Erkalten zu einer grauen, strahlig-kristallinischen, dem Antimonglanz ähnlichen Masse erstarrt.

Wir ändern den Versuch dahin ab, daß wir in einer neuen Lösung durch Erhitzen allen Schwefelwasserstoff entfernen und dann durch Wasser verdünnen — es entsteht ein weißer Niederschlag von SbOCl, der durch genügenden Zusatz von Salzsäure wieder gelöst wird:

$$SbOCl + 2\,HCl = SbCl_3 + H_2O.$$

Antimontrisulfid verhält sich zu Schwefelalkalien genau so wie As_2S_3. Sb_2S_3 wird gelöst unter Bildung von sulfantimonigsaurem Salz Na_3SbS_3, aus dessen Lösung durch Salzsäure Sb_2S_3 unter Freiwerden von H_2S wieder ausgefällt wird:

$$Sb_2S_3 + 3\,Na_2S = 2\,Na_3SbS_3$$
$$2\,Na_3SbS_3 + 6\,HCl = \underbrace{Sb_2S_3} + 3\,H_2S + 6\,NaCl.$$

Indessen wird Sb_2S_3 viel leichter gelöst, wenn die Schwefelalkalien einen Überschuß von Schwefel enthalten, d. h. in der Lösung der sogenannten Polysulfide wie Na_2S_3, Na_2S_4 und Na_2S_5, die man erhält, wenn man eine Lösung von Natriumsulfid Na_2S mit Schwefelblumen kocht ($Na_2S + 2\,S = Na_2S_3$). Dabei geht das sulfantimonigsaure Salz durch Aufnahme von Schwefel in das sulfantimonsaure über,

$$Na_3SbS_3 + S = Na_3SbS_4,$$

Antimonpentasulfid. aus dessen Lösung durch Salzsäure Sb_2S_5, Antimonpentasulfid, als ein dem Sb_2S_3 ähnliches orangerotes Pulver gefällt wird:

$$2\,Na_3SbS_4 + 6\,HCl = \underbrace{Sb_2S_5} + 3\,H_2S + 6\,NaCl.$$

Na_3SbS_4 ist sulfantimonsaures Natrium oder Natriumsulfantimoniat, nach seinem Entdecker Schlippesches Salz genannt, es kann erhalten werden durch Kochen von pulverisiertem Schwefelantimon mit Schwefel und Natronlauge und kristallisiert aus der Lösung mit $9\,H_2O$ in großen gelblichen Tetraedern. Das aus seiner Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Sb_2S_5, Antimonpentasulfid, bildet den offizinellen Goldschwefel.

Sb_2S_5 kann von Sb_2S_3 leicht durch sein Verhalten zu Salzsäure unterschieden werden, indem es sich wie dieses in heißer konzentrierter Säure zu $SbCl_3$ löst, aber unter Abscheidung von Schwefel: $Sb_2S_5 + 6\,HCl = 3\,H_2S + \underbrace{2\,S} + 2\,SbCl_3$.

Sulfosalze sind in der Natur sehr verbreitet, wie z. B. diejenigen des Silbers, die Silberblenden, nämlich

Ag_3SbS_3 Antimonsilberblende oder dunkles Rotgültigerz,
Ag_3AsS_3 Arsensilberblende oder lichtes Rotgültigerz,

zwei isomorphe, in Formen des monoklinen Systems kristallisierende Verbindungen, die als Silbererze für die Gewinnung dieses Edelmetalles von besonderer Wichtigkeit sind.

Die Natur der Oxyde. Obgleich das Antimon sich in seinem chemischen Verhalten den Metalloiden, speciell dem Arsen aufs engste anschließt, bestehen doch zwischen den Metalloiden und Metallen Gegensätze, die sich besonders in den Sauerstoffverbindungen ausgeprägt finden.

Wir wissen, daß die Mehrzahl der Oxyde der besprochenen Metalloide mit Wasser Säuren bilden, wie

$SO_2 + H_2O =$	H_2SO_3	schweflige Säure,
$SO_3 + H_2O =$	H_2SO_4	Schwefelsäure,
$N_2O_3 + H_2O =$	$2\,HNO_2$	salpetrige Säure,
$N_2O_5 + H_2O =$	$2\,HNO_3$	Salpetersäure,
$P_2O_3 + 3\,H_2O =$	$2\,H_3PO_3$	phosphorige Säure,
$P_2O_5 + 3\,H_2O =$	$3\,H_3PO_4$	Phosphorsäure,
$As_2O_3 + 3\,H_2O =$	$2\,H_3AsO_3$	arsenige Säure,
$As_2O_5 + 3\,H_2O =$	$2\,H_3AsO_4$	Arsensäure.

Die Oxyde der Metalloide sind also im allgemeinen *säurebildende Oxyde*, das sind Oxyde, die mit Wasser Säuren bilden; nur einige wie N_2O, Stickstoffoxydul, und NO, Stickstoffoxyd, reagieren mit Wasser überhaupt nicht und sind deshalb als *indifferente Oxyde* zu bezeichnen.

In direktem Gegensatz zu den säurebildenden Oxyden der Metalloide stehen die *basischen Oxyde* der Metalle, das sind Oxyde, die mit Wasser Basen und mit Säuren Salze bilden, wie Kaliumoxyd $K_2O + H_2O = 2\,KHO$ Kaliumhydroxyd,

Calciumoxyd $CaO + H_2O = Ca(HO)_2$ Calciumhydroxyd,

$CaO + 2\,HNO_3 = H_2O + Ca(NO_3)_2$ Calciumnitrat,

$CuO + H_2SO_4 = H_2O + CuSO_4$ Kupfersulfat.

Da bei der Salzbildung Wasser austritt, können wir ein Oxysalz auch als eine Verbindung von basischem Oxyd mit säurebildendem Oxyd ansehen, also $Ca(NO_3)_2$ als $CaO \cdot N_2O_5$, $CuSO_4$ als $CuO \cdot SO_3$, eine Auffassung, die früher die herrschende war, daher auch die älteren Benennungen „salpetersaurer Kalk“ statt salpetersaures Calcium, „schwefelsaures Kupferoxyd“ statt schwefelsaures Kupfer, indem man die säurebildenden Oxyde SO_3, N_2O_5 usw. selbst als Säuren ansah und zwar als wasserfreie Säuren. In der Tat entstehen Salze auch durch direkte Vereinigung von säurebildendem und basischem Oxyd, und wir können allgemein den Satz aufstellen: *Wenn ein basisches Oxyd in geeigneter Weise mit einem säurebildenden Oxyd zusammentrifft, so verbinden sich beide zu einem Salz.*

Mit Ausnahme der Alkalimetalle, sowie des Calciums und seiner Verwandten, der Erdalkalimetalle, sind die Oxyde der Metalle in Wasser unlöslich und können daher durch Wasser nicht unmittelbar in die entsprechenden Basen übergeführt werden, sondern nur mittelbar mittels einer Säure und Lauge, wie folgender Versuch zeigt.

Versuch 86. Kupferoxyd wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und zu der blauen mit Wasser verdünnten Kupfervitriollösung Natronlauge gefügt — es fällt ein blaugrüner Niederschlag von Kupferhydroxyd $Cu(OH)_2$,

$$CuO + H_2SO_4 = H_2O + CuSO_4$$
$$CuSO_4 + 2\,NaHO = Na_2SO_4 + \underbrace{Cu(OH)_2}.$$

Der Niederschlag wird auf einem glatten Filter wiederholt mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser kein Glaubersalz (Na_2SO_4) mehr in Lösung enthält, also mit Barymchlorid ($BaCl_2$) keine Trübung von unlöslichem Baryumsulfat ($BaSO_4$) mehr zeigt. Getrocknet stellt $Cu(OH)_2$ ein blaues amorphes Pulver dar.

Die Metalle zeigen wie die Metalloide zu Sauerstoff ein verschiedenes Verhalten. Es gibt Metalle, die nur je *ein* basisches Oxyd bilden, und solche mit *zwei* basischen Oxyden.

Zu den ersteren gehören die einwertigen Metalle, wie

	Kalium,	Natrium,	Silber
mit den Oxyden:	K_2O	Na_2O	Ag_2O,

zu den zweiwertigen Metallen

	Calcium,	Baryum,	Magnesium,	Zink,	Blei
mit den Oxyden:	CaO	BaO	MgO	ZnO	PbO,

zu den dreiwertigen Metallen

Aluminium mit dem Oxyd Al_2O_3.

Fast alle übrigen Metalle bilden je 2 basische Oxyde, von denen das niedere als Oxydul, das höhere als Oxyd, die entsprechenden Basen als Hydroxydul und Hydroxyd, die entsprechenden Chlor- und Schwefelverbindungen als Chlorür und Chlorid bzw. Sulfür und Sulfid bezeichnet werden, z. B.:

Kupferoxydul Cu_2O,	Kupferoxyd CuO,
Kupferhydroxydul $Cu_2(OH)_2$,	Kupferhydroxyd $Cu(OH)_2$,
Kupferchlorür Cu_2Cl_2,	Kupferchlorid $CuCl_2$,
Kupfersulfür Cu_2S,	Kupfersulfid CuS.

Jedes Metall mit 2 basischen Oxyden bildet auch 2 Reihen von Salzen, eine Oxydul- oder *Metallo*reihe und eine Oxyd- oder *Metalli*reihe, in denen die Metalle verschiedene Wertigkeit zeigen, z. B.:

$\overset{II}{Fe}O$ Eisenoxydul oder Ferrooxyd,	$\overset{III}{Fe_2}O_3$ Eisenoxyd oder Ferrioxyd,
$Fe(OH)_2$ Eisenhydroxydul od. Ferrohydroxyd,	$Fe_2(OH)_6$ Eisenhydroxyd oder Ferrihydroxyd,
$FeCl_2$ Eisenchlorür oder Ferrochlorid,	Fe_2Cl_6 Eisenchlorid oder Ferrichlorid,
$FeSO_4$ Eisenoxydul- oder Ferrosulfat,	$Fe_2(SO_4)_3$ Eisenoxyd- oder Ferrisulfat,
FeS Eisensulfür oder Ferrosulfid,	Fe_2S_3 Eisensulfid oder Ferrisulfid,
$\overset{I}{Hg_2}O$ Quecksilberoxydul oder Mercurooxyd,	$\overset{II}{Hg}O$ Quecksilber- oder Mercurioxyd,
Hg_2Cl_2 Quecksilberchlorür od. Mercurochlorid,	$HgCl_2$ Quecksilber- oder Mercurichlorid,
$Hg_2(NO_3)_2$ Quecksilberoxydul-od. Mercuronitrat,	$Hg(NO_3)_2$ Quecksilberoxyd- od. Mercurinitrat,
Hg_2S Quecksilbersulfür oder Mercurosulfid,	HgS Quecksilber- oder Mercurisulfid.

Die Verbindungen des Quecksilbers entsprechen genau denen des Kupfers, die als Cupro- oder Cupriverbindungen unterschieden werden.

Die in den Formeln auftretenden Doppelatome der Metalle können auch mit einfachen, durchstrichenen Zeichen geschrieben werden, also

Mercurooxyd $\overset{II}{\cancel{Hg}}O$, Mercurochlorid $\cancel{Hg}Cl_2$, Mercurosulfid $\cancel{Hg}S$,

Ferrihydroxyd $\overset{VI}{\cancel{Fe}}(OH)_6$, Ferrichlorid $\cancel{Fe}Cl_6$, Ferrisulfat $\cancel{Fe}(SO_4)_3$.

Versuch 87. Wir lassen auf überschüssiges Quecksilber einige Zeit Salpetersäure einwirken, ohne anzuwärmen, und fügen zu einigen, mit Wasser verdünnten Tropfen der Lösung Natronlauge — es fällt ein *schwarzer Niederschlag*.

Ferner erhitzen wir in einem Reagenzglase einen Tropfen Quecksilber mit einem Überschuß von konzentrierter Salpetersäure — das Metall löst sich unter Entwickelung rotbrauner Dämpfe von NO_2. Nachdem die Entwickelung aufgehört hat, fügen wir zu einem Teile der mit Wasser verdünnten Lösung Natronlauge — es fällt ein *gelber Niederschlag*.

Wir haben also zwei verschiedene Nitrate in Lösung, nämlich im *ersten Falle*, bei Einwirkung von kalter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber, *Mercuronitrat* $Hg_2(NO_3)_2$ oder $HgNO_3$ mit schwarzem *Mercurooxyd* Hg_2O als Niederschlag, im *zweiten Falle*, bei vollständigem Lösen von Quecksilber in heißer konzentrierter Salpetersäure, *Mercurinitrat* $Hg(NO_3)_2$ mit gelbem amorphen *Mercurioxyd* HgO als Niederschlag.

I:
$$\begin{array}{rcl|l} Hg + HNO_3 &=& H + HgNO_3 & 3 \\ HNO_3 + 3\,H &=& 2\,H_2O + NO & \\ \hline 3\,Hg + 4\,HNO_3 &=& 3\,HgNO_3 + 2\,H_2O + NO, & \\ 2\,HgNO_3 + 2\,NaHO &=& 2\,NaNO_3 + \underbrace{Hg_2O} + H_2O. & \end{array}$$

II:
$$\begin{array}{rcl|l} Hg + 2\,HNO_3 &=& 2\,H + Hg(NO_3)_2 & 3 \\ HNO_3 + 3\,H &=& 2\,H_2O + NO & 2 \\ \hline 3\,Hg + 8\,HNO_3 &=& 3\,Hg(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO, & \\ Hg(NO_3)_2 + 2\,NaHO &=& 2\,NaNO_3 + \underbrace{HgO} + H_2O. & \end{array}$$

Wir fügen zu beiden verdünnten Lösungen einige Tropfen Salzsäure — die Mercurinitratlösung bleibt unverändert, während in der Mercuronitratlösung ein weißer Niederschlag von *Mercurochlorid* entsteht, $HgNO_3 + HCl = \underbrace{HgCl} + HNO_3$.

Mercurochlorid ist im Gegensatz zu Mercurichlorid in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, daher bietet die Salzsäure ein bequemes Mittel, Mercuronitrat von Mercurinitrat in Lösung zu unterscheiden.

Überführung von Oxydulverbindungen in Oxydverbindungen.

Oxydulverbindungen können durch Oxydation in die entsprechenden Oxydverbindungen übergeführt werden. Als Oxydationsmittel kommen hierbei vornehmlich in Betracht der Sauerstoff der Luft und Salpetersäure, ev. auch das chlorsaure Kalium, das die Zusammensetzung $KClO_3$ hat und seinen Sauerstoff leicht an oxydierbare Stoffe abgibt.

1. Die Überführung eines Oxyduls in Oxyd erfolgt einfach durch Aufnahme von Sauerstoff. Schwarzes Ferrooxyd FeO wird beim Erwärmen an der Luft zu rotbraunem Ferrioxyd oxydiert nach der Gleichung: $4\,FeO + O_2 = 2\,Fe_2O_3$.
Unter Umständen kann aus einem Oxydul durch Abspalten von Metall Oxyd hervorgehen, wie es bei dem Mercurooxyd der Fall ist. Setzt man das schwarze Mercurooxyd dem Lichte aus, so wird es schmutziggelb und geht nach längerer Zeit in ein Gemisch von Mercurioxyd und metallischem Quecksilber über: $Hg_2O = HgO + Hg$.

2. Die Oxydation eines Hydroxyduls in das entsprechende Hydroxyd erfolgt durch Aufnahme der Hydroxylgruppe unter Vereinigung mit Wasser und Sauerstoff:

$$H_2O + O = 2\,HO.$$

Versuch 88. Wir fügen zu einer verdünnten Lösung von Ferrosulfat (Eisenvitriol) Natronlauge — es fällt ein schleimiger, weißer Niederschlag, der sich in Berührung mit der Luft sofort schwarzgrün färbt und nach einiger Zeit (auf dem Filter) braunrot wird.

Der weiße Niederschlag ist Ferrohydroxyd, er entsteht nach der Gleichung

$$FeSO_4 + 2\,NaHO = Na_2SO_4 + \underbrace{Fe(OH)_2};$$

derselbe oxydiert an der Luft sehr schnell unter Aufnahme von OH zu rotbraunem Ferrihydroxyd nach der Gleichung

$$2\,Fe(OH)_2 + H_2O + O = Fe_2(OH)_6 \text{ oder } 2\,Fe(OH)_3.$$

Zunächst entsteht ein Gemisch von $Fe(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$ von schwarzgrüner Farbe.

In ähnlicher Weise wie Ferrohydroxyd oxydiert sich metallisches Eisen an feuchter Luft zu $Fe(OH)_3$ — es rostet. Eisenrost ist nichts anderes als Ferrihydroxyd.

3. Die Oxydation eines Oxydulsalzes zu Oxydsalz erfolgt unter Aufnahme des Säurerestes, der bei Gegenwart von freier Säure aus dieser durch Sauerstoff abgespalten wird, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$\begin{aligned} 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + O &= Fe_2Cl_6 + H_2O \\ 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O &= Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \\ 2\,HgNO_3 + 2\,HNO_3 + O &= 2\,Hg(NO_3)_2 + H_2O. \end{aligned}$$

Ob der erforderliche Sauerstoff aus der Luft oder aus Salpetersäure oder aus chlorsaurem Kalium stammt, ist an sich gleichgültig, wie folgende 3 Versuche beweisen.

Versuch 89. Mercuronitrat wird in Lösung mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt. Nachdem die NO_2-Entwickelung aufgehört hat, prüfen wir die Lösung mit Salzsäure — sie zeigt keine Veränderung, wir haben also Mercurinitrat in Lösung:

$$\begin{array}{rcl|l} 2\,HNO_3 & = & H_2O + 2\,NO + 3\,O & \\ 2\,HNO_3 + O & = & H_2O + 2\,NO_3 & 3 \\ 2\,HgNO_3 + 2\,NO_3 & = & 2\,Hg(NO_3)_2 & 3 \\ \hline \end{array}$$

$$6\,HgNO_3 + 8\,HNO_3 = 6\,Hg(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Eine freie Salpetersäure enthaltende Lösung von Mercuronitrat wird schon durch den Sauerstoff der Luft allmählich zu Mercurinitrat oxydiert nach der Gleichung:

$$2\,HgNO_3 + 2\,HNO_3 + O = 2\,Hg(NO_3)_2 + H_2O.$$

Versuch 90. Eine mit Schwefelsäure versetzte Eisenvitriollösung wird in einem Becherglase zum Sieden erhitzt und in kleinen Anteilen Salpetersäure zugefügt — die Lösung nimmt zunächst eine schwarze Färbung an und geht bei weiterem Zusetzen von Salpetersäure unter heftigem Aufschäumen infolge starker NO_2-Entwickelung in eine dunkelrote Lösung von Ferrisulfat über. — Durch die Salpetersäure wird zunächst ein Teil des Ferrosulfats oxydiert, während das Reduktionsprodukt NO der Salpetersäure mit dem anderen Teile des Ferrosulfats sich zu dem schwarzen Produkt verbindet; schließlich wird unter Abspaltung des NO, das sich mit dem Sauerstoff der Luft zu NO_2 verbindet, die Oxydation eine vollständige.

$$\begin{array}{rcl|l} 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O & = & Fe_2(SO_4)_3 + H_2O & 3 \\ 2\,HNO_3 & = & H_2O + 2\,NO + 3\,O & \\ \hline \end{array}$$

$$6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

aus der Luft O_2

$$\overline{2\,NO_2.}$$

Versuch 91. Eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Ferrochlorid wird mit etwas chlorsaurem Kalium erhitzt — die hellgrüne Farbe des Oxydulsalzes geht in die braunrote des Oxydsalzes über, ein Geruch nach Chlor macht sich bemerkbar. Das chlorsaure Kalium, $KClO_3$, gibt allen Sauerstoff her zur Oxydation der Salzsäure zu Chlor (vgl. Versuch 12), das sich mit dem Oxydulsalz zu Ferrichlorid verbindet:

$$\begin{array}{l|l} KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 3\,H_2O + 3\,Cl_2 & \\ 2\,FeCl_2 + Cl_2 = Fe_2Cl_6 & 3 \end{array}$$

$$6\,FeCl_2 + KClO_3 + 6\,HCl = 3\,Fe_2Cl_6 + KCl + 3\,H_2O.$$

Die Oxydation eines Oxydulsalzes bei Abwesenheit freier Säure kann nur in der Weise erfolgen, daß der Säurerest von einem Teil des Salzes selbst durch Sauerstoff bzw. die Hydroxylgruppe abgespalten wird unter Bildung von Oxydsalz und Oxyd bzw. Hydroxyd.

Versuch 92. Wir setzen Kristalle von Eisenvitriol der Einwirkung feuchter Luft aus — sie werden durch Oxydation bald mißfarbig und zerfallen allmählich in eine bräunlichgelbe Masse.

Der Vorgang ist etwa folgender: Von einem Molekül $FeSO_4$ wird der Säurerest SO_4 durch die Hydroxylgruppe $(OH)_2$ ersetzt und bildet mit 2 anderen Molekülen $FeSO_4$ das Ferrisalz $Fe_2(SO_4)_3$, das entstehende $Fe(OH)_2$ wird gleichzeitig zu $Fe(OH)_3$ oxydiert. $Fe_2(SO_4)_3$ und $Fe(OH)_3$ vereinigen sich zu $Fe_3(SO_4)_3(OH)_3 = 3\,FeSO_4OH$, einer Verbindung, die man sich aus dem Ferrosalz $FeSO_4$ einfach durch Aufnahme der Hydroxylgruppe entstanden denken kann: $2\,FeSO_4 + H_2O + O = 2\,FeSO_4OH$.

$FeSO_4OH$ ist ein basisches Salz, nämlich basisches Ferrisulfat, das, wie basische Salze überhaupt, aufgefaßt werden kann

entweder als eine Verbindung des normalen Salzes mit der entsprechenden Basis:

$$Fe_2(SO_4)_3 \cdot Fe(OH)_3,$$

oder als normales Salz $Fe_2(SO_4)_3$, in welchem der Säurerest teilweise durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist: $Fe_2(SO_4)_2(OH)_2$,

oder als Basis $Fe(OH)_3$, in welcher die Hydroxylgruppe teilweise durch den Säurerest ersetzt ist: $FeSO_4OH$.

Statt der Hydroxylgruppe kann in ein basisches Salz auch der Sauerstoff eintreten, wie z. B. in $SbOCl$, Antimonoxychlorid.

Basische Salze, die gewöhnlich in Wasser unlöslich sind, werden durch die betreffende Säure in normale Salze übergeführt:

$$2\,FeSO_4OH + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$$
$$SbOCl + 2\,HCl = SbCl_3 + H_2O.$$

Überführung von Oxydverbindungen in Oxydulverbindungen durch Reduktionsmittel.

Als Reduktionsmittel kommen hauptsächlich Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und das Metall der betr. Verbindung in Betracht. Abgesehen von Ferrioxyd Fe_2O_3, das bei 300° durch Überleiten von Wasserstoff in Ferrooxyd FeO übergeht nach der Gleichung

$$Fe_2O_3 + H_2 = 2\,FeO + H_2O,$$

handelt es sich vorzugsweise um die Reduktion von Oxydsalzen. Dieselbe erfolgt unter Abspaltung von Säurerest durch Wasserstoff oder Metall und Bildung der entsprechenden Säure bzw. von Salz:

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2 = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + \underset{\smile}{S}$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3\,FeSO_4.$$

Versuch 93. Eine verdünnte Lösung von Ferrisulfat wird mit Eisenfeile erwärmt — die dunkle Lösung wird hellgrün und enthält nur Ferrosulfat.

Zur Reduktion von basischem Ferrisulfat (oxydiertem Eisenvitriol) bringt man dasselbe unter Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung

$$2\,Fe(OH)SO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$$

Anmerkung: Um Eisenvitriol vor Oxydation zu schützen, empfiehlt es sich, die Kristalle in Filtrierpapier eingewickelt aufzubewahren.

und erwärmt die Lösung mit Eisenfeile oder Klavierdraht — das entstandene Ferrisulfat wird durch den beim Lösen des Eisens frei werdenden Wasserstoff zu Ferrosulfat reduziert.

Eisen wird durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure infolge des freiwerdenden Wasserstoffs stets zu Ferrosalz gelöst.

Versuch 94. Wir fügen zu einer Lösung von Ferrisulfat Schwefelwasserstoffwasser — die Lösung wird entfärbt und trübt sich bald durch ausgeschiedenen Schwefel. Ist die Lösung sehr verdünnt, so wird sie durch den sehr fein verteilten Schwefel opalisierend.

Jedesmal, wenn Schwefelwasserstoff reduzierend wirkt, wird Schwefel frei; umgekehrt kann man auf die Reduktion einer Lösung schließen, wenn dieselbe durch Hinzufügen von H_2S opalisiert oder durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt wird.

Läßt man eine Lösung von Mercurinitrat $Hg(NO_3)_2$ längere Zeit mit metallischem Quecksilber in Berührung, so gibt sie dann mit Salzsäure einen weißen Niederschlag von Mercurochlorid, das Mercurinitrat ist mehr oder weniger zu Mercuronitrat reduziert:

$$Hg(NO_3)_2 + Hg = 2\,HgNO_3.$$

Mercuronitrat wird in Lösung in Berührung mit Quecksilber aufbewahrt, um seine Oxydation in Oxydsalz durch den Sauerstoff der Luft zu verhindern.

Zu erwähnen sind noch Sauerstoffverbindungen von Metallen, die Verbindungen von Oxyd und Oxydul darstellen, wie $Fe_3O_4 = FeO \cdot Fe_2O_3$ Eisenoxydoxydul oder Ferroferrioxyd, das in der Natur als Magneteisenstein verbreitet ist, regulär (O), eisenschwarz, läßt sich nicht mehr mit dem Stahl ritzen, sp. G. = 4,9—5,2. Löst man dieses gemischte Oxyd in einer Säure, so erhält man ein Gemisch von Oxydul- und Oxydsalz.

Außer den basischen Oxyden bilden einzelne Metalle noch Oxyde, denen im allgemeinen keine oder doch unbeständige Basen und Salze entsprechen, Suboxyde und Superoxyde.

Suboxyde sind Oxyde, deren Sauerstoffgehalt unter dem der basischen Oxyde liegt; sie sind dadurch gekennzeichnet, daß sie bei Behandlung mit Säuren Salze neben freiem Metall liefern. Ein solches Suboxyd ist Bleisuboxyd, Pb_2O, das angeblich die Oxydschicht bildet, mit welcher das Blei sich an der Luft überzieht. Suboxyde.

Bemerkenswert ist, daß rotes Kupferoxydul, Cu_2O, das sich in der Natur als Rotkupfererz findet, Oxysäuren gegenüber sich wie ein Suboxyd verhält.

Versuch 95. Cuprooxyd wird in einem Reagenzglase mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt — es entsteht eine blaue Lösung von Kupfersulfat, während metallisches Kupfer zurückbleibt:

$$Cu_2O + H_2SO_4 = \underbrace{Cu} + H_2O + CuSO_4.$$

Wenden wir statt Schwefelsäure verdünnte Salpetersäure an, so löst sich alles Oxydul auf, aber unter Freiwerden von NO bzw. NO_2 infolge der lösenden Wirkung der Salpetersäure auf das zurückbleibende Metall.

Ein anderes Verhalten zeigt Kupferoxydul der Salzsäure gegenüber.

Versuch 96. Cuprooxyd wird mit Salzsäure erwärmt — es löst sich vollständig auf. Wir verdünnen einen Teil der dunkeln Lösung mit Wasser — es entsteht ein weißer Niederschlag; zu dem andern Teile fügen wir Natronlauge — es entsteht ein gelber Niederschlag. — Cuprooxyd wird durch Salzsäure zu Cuprochlorid, CuCl oder Cu_2Cl_2, gelöst, aber aus der Lösung durch Verdünnen mit Wasser als ein in Wasser unlöslicher Niederschlag ausgefällt. Filtrieren wir den Niederschlag ab, so färbt er sich durch Oxydation an der Luft rasch grün unter Bildung des basischen Salzes CuCl(OH).

$$Cu_2O + 2\,HCl = H_2O + Cu_2Cl_2$$

$$Cu_2Cl_2 + H_2O + O = 2\,CuCl(OH).$$

Durch Natronlauge wird aus der salzsauren Lösung gelbes Cuprohydroxyd gefällt, das sich an der Luft zu Cuprihydroxyd oxydiert.

$$Cu_2Cl_2 + 2\,NaHO = 2\,NaCl + \underbrace{Cu_2(OH)_2}$$

$$Cu_2(OH_2) + H_2O + O = 2\,Cu(OH)_2.$$

Diese Versuche beweisen, daß Cu_2O sich der Salzsäure gegenüber als basisches Oxyd verhält.

Superoxyde.

Gewisse Metalloxyde, deren Sauerstoffgehalt über dem der basischen Oxyde liegt, werden als Superoxyde bezeichnet, wie Baryumsuperoxyd BaO_2, Bleisuperoxyd PbO_2 und Mangansuperoxyd MnO_2, letzteres ist Braunstein oder Pyrolusit, das wir als Mineral bereits bei der Sauerstoff- und Chlordarstellung kennen gelernt haben. Das Mangan Mn ist ein sehr hartes, schwer schmelzbares Metall von grauweißer Farbe, dessen basische Oxyde denen des Eisens entsprechen, nämlich

MnO Manganoxydul oder Manganooxyd,
Mn_2O_3 Manganoxyd oder Manganioxyd (Braunit),
Mn_3O_4 Manganoxydoxydul (Hausmannit).

Versuch 97. 1. Zerstoßener Braunstein wird in einem Reagenzgläschen erhitzt — Sauerstoff wird frei.

MnO_2 gibt beim Erhitzen einen Teil seines Sauerstoffs ab und geht bei mäßigem Glühen in Mn_2O_3, bei starker Rotglut in Mn_3O_4, in der Weißglut endlich in MnO über

$$4\,MnO_2 = 2\,Mn_2O_3 + O_2$$
$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$
$$2\,MnO_2 = 2\,MnO + O_2.$$

2. Braunstein wird mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt — es wird gleichfalls Sauerstoff frei, Manganosulfat bleibt in Lösung nach der Gleichung

$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + O_2 + 2\,MnSO_4.$$

3. Pulverisiertes MnO_2 wird in einem Reagenzglase mit kalter Salzsäure behandelt — es entsteht eine dunkle Lösung. Die Lösung wird abgegossen und für sich erwärmt — Chlor wird frei, die Lösung wird nahezu farblos.

MnO_2 wird durch kalte konzentrierte Salzsäure zu einem dem Superoxyd entsprechenden Salz $MnCl_4$, Mangantetrachlorid, gelöst, das frei nicht existiert und beim Erwärmen der Lösung sich in $MnCl_2$, Manganchlorür, und freies Chlor spaltet,

$$MnO_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + MnCl_4$$
$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

Erhitzt man also Braunsteinstücke mit starker Salzsäure, so wird direkt Chlor entwickelt nach der Gleichung: $MnO_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + MnCl_2 + Cl_2$.

Dem MnO_2 entsprechend verhalten sich auch andere Superoxyde, nur Baryumsuperoxyd zeigt Säuren gegenüber ein abweichendes Verhalten, wie bei späterer Gelegenheit gezeigt werden soll.

Das Baryumsuperoxyd entsteht durch einfaches Glühen des Oxyds BaO — erhalten durch Erhitzen von Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2 = BaO + 2\,NO_2 + O$ — im Luftstrom, $2\,BaO + O_2 = 2\,BaO_2$, und gibt bei starkem Glühen auf etwa 700° unter vermindertem Druck den aufgenommenen Sauerstoff wieder ab, es dient daher zur technischen Darstellung des komprimierten Sauerstoffs nach dem Verfahren von Brin.

Säurebildende Oxyde des Mangan.

Einige Metalle bilden neben basischen Oxyden auch säurebildende Oxyde, wie am Mangan gezeigt werden soll.

Versuch 98. Ein Gemenge von je einem Gewichtsteil Braunstein und chlorsaurem Kalium wird mit zwei Gewichtsteilen in möglichst wenig Wasser gelöstem Ätzkali innig gemischt, das Gemisch durch Erhitzen zur Trockene gebracht und in einem Porzellantiegel geglüht — es entsteht eine grüne Schmelze, welche sich in wenig Wasser mit dunkelgrüner Farbe löst.

Ebensowenig wie Ätzkali für sich allein durch Glühen in K_2O und H_2O zerlegt werden kann, ebensowenig kann MnO_2 für sich allein höher oxydiert werden, vielmehr wird beim Erhitzen mit chlorsaurem Kalium aller Sauerstoff des letzteren frei, MnO_2 bleibt unverändert

Wird aber ein Gemisch von MnO_2 und $KClO_3$ mit KHO zusammen geglüht, so wird MnO_2 zu MnO_3, dem Anhydrid der Mangansäure oxydiert, das sich mit dem in KHO enthaltenen basischen Oxyd K_2O zu dem Salz $K_2O \cdot MnO_3 = K_2MnO_4$ verbindet:

$$KClO_3 + 3\,MnO_2 + 6\,KHO = 3\,K_2MnO_4 + KCl + 3\,H_2O.$$

K_2MnO_4 ist mangansaures Kalium oder Kaliummanganat, das beim Verdunsten seiner grünen Lösung im luftleeren Raume unter dem Rezipienten der Luftpumpe in dunkelgrünen metallglänzenden rhombischen Prismen auskristallisiert. Mangansaures Kalium.

Die Mangansäure H_2MnO_4 läßt sich aus dem Salz nicht ohne Zersetzung abscheiden, ebensowenig ist ihr Anhydrid MnO_3 in freiem Zustande bekannt.

Versuch 99. Wir verdünnen einen Teil der Lösung des Kaliummanganats stark mit Wasser — die grüne Färbung geht allmählich durch violett in rot über; zu einem andern Teile der Lösung fügen wir einige Tropfen Chlorwasser, — zu einem dritten Salpetersäure — in den beiden letzten Fällen geht das Grün fast augenblicklich in rot über (Chamäleonlösung).

In allen drei Fällen wird das Salz K_2MnO_4 höher oxydiert zu $K_2(MnO_4)_2$ oder $KMnO_4$ d. i. übermangansaures Kalium oder Kaliumpermanganat. Die Oxydation durch Chlor erfolgt einfach in der Weise, daß im Molekül K_2MnO_4 ein Atom K durch Chlor abgespalten wird $2\,K_2MnO_4 + Cl_2 = 2\,KCl + 2\,KMnO_4$.

Bei Einwirkung von Wasser oder einer Säure erfolgt die Oxydation durch Aufnahme des Säurerestes; ($K_2MnO_4 + MnO_4 = 2\,KMnO_4$). Dieser entsteht dadurch, daß in 2 Mol. K_2MnO_4 oder $K_2O \cdot MnO_3$ der basische Bestandteil K_2O abgespalten wird und zwar durch Wasser unter Bildung von KHO, durch eine Säure unter Bildung eines Salzes, im vorliegenden Falle KNO_3, gleichzeitig wird von den säurebildenden Bestandteilen die eine Atomgruppe MnO_3 zu MnO_4, unter Reduktion der andern zu MnO_2, oxydiert, wie folgende Gleichungen veranschaulichen

$$\left.\begin{matrix}K_2O \cdot MnO_3\\ K_2O \cdot MnO_3\end{matrix}\right\} + 2\,H_2O = 4\,KHO + MnO_2 + MnO_4$$

also $3\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O = 2\,KMnO_4 + 4\,KHO + MnO_2$,

wobei KHO mit MnO_2 mehr oder weniger komplizierte Verbindungen eingeht, die Manganite genannt werden;

für eine Säure: $3\,K_2MnO_4 + 4\,HNO_3 = 2\,KMnO_4 + 4\,KNO_3 + 2\,H_2O + MnO_2$.

Das Kaliumpermanganat $KMnO_4$ kristallisiert aus der Lösung in kanthariden-glänzenden grünschwarzen rhombischen Prismen, die beim Trocknen an der Luft und am Licht den grünen Glanz verlieren und purpurschwarz werden, sie lösen sich in 12 Teilen Wasser von mittlerer Temp. zu einer intensiv rot-violetten Flüssigkeit.

Versuch 100. Zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Eisenvitriol wird in kleinen Portionen eine Kaliumpermanganatlösung gefügt — letztere wird entfärbt; dabei nimmt die Lösung allmählich eine gelbliche Färbung an, ein Zeichen, daß das Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert ist unter gleichzeitiger Reduktion der Permanganatlösung. —

Die oxydierende Wirkung erfolgt in der Weise, daß der säurebildende Bestandteil von $2\,KMnO_4 = K_2O \cdot Mn_2O_7$ also Mn_2O_7 zu dem Oxydul 2 MnO reduziert wird unter Bildung von Manganosulfat $MnSO_4$ neben K_2SO_4:

$$\begin{array}{r|l} K_2O \cdot Mn_2O_7 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O & \\ 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O & 5 \\ \hline 10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4. & \end{array}$$

Während also bei Gegenwart freier Säure 2 Mol. $KMnO_4$ mit 5 Atomen O oxydierend wirken, wird bei Abwesenheit der Säure Mn_2O_7 zu $2\,MnO_2$ reduziert; das Doppelmolekül des Salzes wirkt also nur mit 3 O oxydierend; gleichzeitig wird K_2O als KHO abgespalten, das aus der Ferrisalzlösung $Fe(OH)_3$ ausfällt, wie der Versuch mit nicht angesäuerter Eisenvitriollösung beweist.

Das übermangansaure Kalium ist somit ein sehr kräftiges Oxydations- und Desinfektionsmittel und dient nach dem letzten Versuche zur maßanalytischen Bestimmung eines Ferrosalzes in Lösung.

Fügt man zu trocknem Kaliumpermanganat stark abgekühlte Schwefelsäure, so scheidet sich das Anhydrid der Säure Mn_2O_7, Manganheptoxyd, als eine ölige dunkelgefärbte Flüssigkeit aus. Wir können uns den Vorgang so denken, daß zunächst die freie Säure $HMnO_4$ abgeschieden wird, von der durch weitere Schwefelsäure Wasser abgespalten wird.

$$KMnO_4 + H_2SO_4 = HMnO_4 + KHSO_4 \quad | \, 2$$
$$2\,HMnO_4 = Mn_2O_7 + H_2O$$
$$\overline{2\,KMnO_4 + 2\,H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 + Mn_2O_7 + H_2O.}$$

Bei vorsichtigem Erwärmen verwandelt sich die Flüssigkeit in dunkelviolette Dämpfe, die bei raschem Erhitzen explodieren. Seine oxydierende Wirkung ist so stark, daß Papier, Alkohol und andere organische Stoffe sich entzünden, wenn sie damit in Berührung kommen.

Das Mangan bildet also 5 bzw. 6 verschiedene Oxydationsstufen, nämlich:

Manganoxydul MnO,
Manganoxyd Mn_2O_3,
Manganoxydoxydul Mn_3O_4,
Mangansuperoxyd MnO_2,
Mangansäureanhydrid MnO_3 in den Manganaten,
Manganheptoxyd oder Permangansäureanhydrid Mn_2O_7.

Schul-Nachrichten

von Ostern 1903 bis Ostern 1904.

I. Allgemeine Lehr-Verfassung.

1. Übersicht über die einzelnen Lehrgegenstände und die für jeden derselben bestimmte Stundenzahl.

	O.I	U.I	O.II	U.II a	U.II b	O.III a	O.III b	U.III a	U.III b	IV a	IV b	V a	V b	VI a	VI b	Zusammen
Religionslehre, evangelische	2	2	2	2	2	2		2	2	2	2	2	2	3	3	30
„ katholische			2				2					2		1		7
Deutsch und Geschichtserzählungen	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2 1	2 1	3 1	3 1	47
Lateinisch	4	4	4	4	4	5	5	5	5	7	7	8	8	8	8	86
Französisch	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	—	—	—	—	46
Englisch	3	3	3	3	3	3	3	3	3	—	—	—	—	—	—	27
Geschichte und Erdkunde	3	3	3	2 1	2 1	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2	2	2	2	47
Mathematik und Rechnen	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4	4	4	69
Naturbeschreibung	—	—	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	24
Physik	3	3	3	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13
Chemie und Mineralogie	2	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6
Schreiben	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	2	2	8
Zeichnen	2		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	—	—	24
Turnen				3		3		3	3	3	3	3	3	3	3	33
Singen				1		1				1		2		2	2	9
Jüdischer Religions-Unterricht			(1)				2					1				3+(1)
	36	36	36	35	35	35	35	35	35	34	34	30	30	30	30	480

Außerdem 2 Std. w. **wahlfreies Zeichnen** für die O. I, U. I u. O. II vereinigt, und 2 Std. Schreiben in den Ober- und Unter-Tertien für die Schüler mit schlechter Handschrift.

2. Übersicht der Verteilung der Stunden unter die einzelnen Lehrer im Winterhalbjahr 1903/1904 mit den Vertretungsstunden für die Professoren Dr. Osiecki und Kolbe.

Lehrer.	Ordinarius von	Ober-Prima	Unter-Prima	Ober-Sekunda	Unter-Sekunda a	Unter-Sekunda b	Ober-Tertia a	Ober-Tertia b	Unter-Tertia a	Unter-Tertia b	Quarta a	Quarta b	Quinta a	Quinta b	Sexta a	Sexta b	Stunden wöchentlich
1. Der **Direktor**	OI.	4 Französisch	3 Englisch	3 Englisch	3 Englisch	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13
2. Professor **Engelhardt**	—	3 Deutsch 4 Latein 3 Geschichte	3 Geschichte	—	4 Latein 2 Geschichte 1 Erdkunde	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20
3. Professor **Gutzeit**	U.I	—	3 Deutsch 4 Latein	3 Deutsch 4 Latein	—	—	—	2 Geschichte 2 Erdkunde	—	—	—	—	—	—	—	—	18
4. Professor Dr. **Osiecki**	—	beurlaubt; † am 12. Januar 1904			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5. Professor Dr. **Reeck**	O.III a	—	—	—	—	3 Deutsch 4 Latein	3 Deutsch 5 Latein	—	—	2 Geschichte 2 Erdkunde	—	—	—	—	—	—	19
6. Professor **Schaube**	U.II b	2 Chemie +1 Laborat.	2 Chemie	2 Chemie	5 Mathematik 2 Physik u. 2 Naturb.		2 Naturb. (Physik)	—	—	5 Mathematik	—	—	—	—	—	—	22 + 1
7. Professor Dr. **Seelig**	U.II a	3 Englisch	4 Französisch	—	4 Französisch	—	—	4 Französisch 3 Englisch	—	—	—	—	—	—	—	—	18
8. Professor **Kolbe**	—	† am 24. September 1903.			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9. Oberlehrer Dr. **Brülcke**	IV a	—	—	3 Geschichte	3 Deutsch	—	—	—	3 Turnen	—	3 Deutsch 7 Latein 3 Turnen	—	—	—	—	—	22
10. Oberlehrer Dr. **Kuhse**	O.II	5 Mathematik 3 Physik	—	5 Mathematik	—	—	5 Mathematik	—	—	—	—	4 Mathematik	—	—	—	—	22
11. Oberlehrer **Bock**	O.III b	—	5 Mathematik 3 Physik	—	—	—	—	5 Mathematik 2 Naturb. (Physik)	2 Naturb.	2 Naturb.	2 Naturb.	2 Naturb.	...	—	—	—	23
12. Oberlehrer **Arnold**	VI b	—	—	2 Religion	2 Religion	—	—	—	3 Deutsch 5 Latein	—	—	—	—	—	—	4 Deutsch 8 Latein	24
13. Oberlehrer **Rückert**	—	—	—	3 Physik	—	—	—	—	5 Mathematik	—	4 Mathematik	—	—	—	—	—	12
14. Oberlehrer **Kühn**	V a	—	—	—	—	—	—	—	—	3 Turnen	—	2 Religion 2 Geschichte 2 Erdkunde 3 Turnen	3 Deutsch 8 Latein	—	—	—	23
15. Oberlehrer **Salomon**	U.III b	—	—	4 Französisch	—	4 Französisch	—	—	—	4 Französisch 3 Englisch	5 Französisch	—	—	—	—	3 Turnen	23
16. Oberlehrer **Mertner**	VI a	—	—	—	—	2 Religion	—	—	2 Religion	5 Latein	2 Religion	—	—	—	4 Deutsch 8 Latein	—	23
17. Oberlehrer **Richert**	V b	2 Religion	2 Religion	—	—	—	2 Religion		—	2 Religion 3 Deutsch	—	—	—	2 Religion 3 Deutsch 8 Latein	—	—	24
18. Oberlehrer **Kuwert**	IV b	—	—	—	—	2 Geschichte 1 Erdkunde	—	3 Deutsch 5 Latein	—	—	—	3 Deutsch 7 Latein	—	2 Erdkunde	—	—	23
19. Oberlehrer Dr. **Schulz** (seit 1. November 1903.)	—	—	—	—	—	—	2 Geschichte 2 Erdkunde	..	2 Geschichte 2 Erdkunde	—	2 Geschichte 2 Erdkunde	—	2 Religion 2 Erdkunde 3 Turnen	—	3 Religion 2 Erdkunde	—	24
20. Religionslehrer **Greckſch**	—	2 Religion, katholisch					2 Religion, katholisch				2 Religion, katholisch				1 Religion, katholisch		7
21. Zeichenlehrer **Müller**	—	2 Zeichnen 3 Turnen		2 Zeichnen	2 Zeichnen 3 Turnen	2 Zeichnen	2 Zeichnen 3 Turnen	2 Zeichnen	2 Zeichnen	2 Zeichnen	2 Zeichnen	2 Zeichnen	2 Zeichnen	2 Zeichnen	—	—	33
22. Lehrer **Hertel**	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4 Rechnen 2 Schreiben 2 Singen	2 Schreiben	2 Schreiben	3 Religion 4 Rechnen 2 Schreiben	21
23. Probekandidat **Kröning**	U.III a	—	—	—	—	3 Englisch	4 Französisch 3 Englisch	—	4 Französisch 3 Englisch	—	—	5 Französisch	—	—	—	—	22
24. Mitglieder des Pädagogischen Seminars: **Meyer**	—	ist seit 7. Mai 1903 am Gymnasium zu Schneidemühl aushilfsweise beschäftigt.							—	—	—	—	—	—	—	—	—
25. **Seidel**	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2 Naturb.	4 Rechnen 2 Naturb. 3 Turnen	4 Rechnen 2 Naturb. 3 Turnen	2 Naturb. 2 Erdkunde	24
26. Dr. **Kern**	—	ist seit 1. Februar 1904 am Gymnasium zu Gnesen tätig.					—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27. Dr. **Huß**	—	ist seit 1. Januar 1904 am Gymnasium zu Nakel beschäftigt.					—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28. **Heuschkel**	—	—	—	—	—	(3 Deutsch)	(2 Geschichte)	—	—	—	—	—	—	—	(3 Religion 2 Erdkunde)	—	(10)
Im Nebenamt beschäftigt: 29. Rabbiner Dr. **Walter**	—	(1) Religion, jüdisch					2 Religion, jüdisch				1 Religion, jüdisch						3 + (1)
30. Gesanglehrer **L. Bauer**	—	Erste Gesangklasse: 1 Std. die hohen Stimmen, 1 Std. die tiefen Stimmen und 1 Std. der volle Chor											—	—	2 Singen	2 Singen	7

Außerdem wurden von dem Zeichenlehrer Müller 2 Std. w. wahlfreies Zeichnen in den mit Ober-Sekunda vereinigten Primen, 2 Std. w. Schreiben in den vereinigten Ober- und Unter-Tertien für Schüler mit schlechter Handschrift erteilt. —

Nachdem im **Sommerhalbjahr** der Unterricht seinen planmäßigen Anfang genommen hatte, mußte bald darauf neben der Vertretung für die erkrankten Oberlehrer Professor Dr. Osiecki und Rückert auch für Deckung der Stunden des gleichfalls erkrankten Professor Kolbe gesorgt werden; dies geschah teils durch Kombination der Untersekunden für Mathematik, Physik und Naturbeschreibung durch Professor Schaube (9), teils durch Übernahme von Mehrstunden durch den Direktor (2), Prof. Schaube (1), Oberlehrer Dr. Kuhse (3), sowie durch Zuweisung von Stunden an die Mitglieder des Pädagogischen Seminars Kröning (22), Dr. Schober (24) und Seidel (7).

Im **Winterhalbjahr**, in dem die Vertretung für mehr als zwei volle Lehrkräfte noch fortdauerte, wurden auch von der obigen Aufstellung wiederholt Abweichungen erforderlich, teils infolge des Personenwechsels im Lehrkörper — Oberlehrer Dr. Schulz war vom 1. November ab an die Stelle des Dr. Knuth getreten —, teils durch Abberufung der Kandidaten Meyer, Dr. Huß und Dr. Kern, ferner durch die dringliche Beurlaubung des Oberlehrers Dr. Brülcke von Neujahr ab, sowie durch die Einberufung des Dr. Schulz zu einer militärischen Übung vom 14. März bis 9. Mai 1904.

3. Übersicht über die während des Schuljahres 1903/1904 durchgenommenen Lehraufgaben.

Es folgen hier für das abgelaufene Schuljahr nur die durchgenommenen Lektüre-Pensen und die Themata der angefertigten schriftlichen Aufsätze der oberen Klassen nebst den Abiturienten-Aufgaben.

Religionslehre, evangelische. Lektüre
in Ober-Prima: Römerbrief, Kap. I—VIII;
in Unter-Prima: Johannisevangelium mit Auswahl;
in Ober-Sekunda: die Apostelgeschichte; der Jakobusbrief, Philipperbrief, Brief an Philemon, 1. Kor. 11, 13, 15;
in Unter-Sekunda Coet. a, dsgl. in Coet b: Ausgewählte prophetische Stellen; das Evangelium des Lukas.

Von dem Religionsunterrichte war außer Konfirmanden kein Schüler befreit.

Deutsch. Lektüre in Ober-Prima: Lessing: Laokoon Kap. 13—16, Teile der Hamburgischen Dramaturgie; Herder: Fabeln und Paramythien; Goethe: Lyrische Gedichte, die 7. römische Elegie, aus den Venetianischen Epigrammen, Epilog zu Schillers Glocke und Xenien; Schiller: Lyrische und kulturgeschichtliche Gedichte, Wallenstein. Dichter der Freiheitskriege: Einige Gedichte von Körner, Max von Schenkendorf und aus den „Geharnischten Sonetten" von Rückert. Platen: Das deutsche Lied. Schlußparabase aus dem „romantischen Ödipus". Schlegel: Das Wesen der drei Hauptgattungen der Poesie. Donner: Übersetzung von Sophokles' Antigone.

Unter-Prima: Lessings Laokoon. Winkelmann. Klopstock. Lyrik von Schiller und Goethe nach dem Lesebuch. Wallenstein. Maria Stuart. Don Carlos.

Ober-Sekunda: Mittelalterliche Literatur nach dem Lesebuch. Götz von Berlichingen. Egmont. Jungfrau von Orleans.

Unter-Sekunda Coet. a: Die Glocke. Hermann und Dorothea. Wilhelm Tell. Ausgewählte Stücke aus dem Lesebuche. Einiges über Schiller und Goethe.

Unter-Sekunda Coet. b: Hermann und Dorothea, Wilhelm Tell, die Glocke; als Privatlektüre: Minna von Barnhelm; dazu ausgewählte poetische und prosaische Stücke aus dem Lesebuche.

Ober-Tertia Coet. a und Coet. b: Balladen und Romanzen von Goethe, Schiller, Uhland; Einführung in die Homerischen Epen nach Voß' Übersetzung.

Themata der deutschen Aufsätze: Ober-Prima: 1. Wodurch vollbringt Iphigenie bei Goethe die Heilung des Orestes? 2. Über die poetischen Gemälde in einem Buche der Ilias (jedem Schüler wurden ein bezw. zwei Bücher der Ilias zur Bearbeitung überwiesen). 3. Wie verhält sich die antike Anschauung vom Erbfluch zu dem biblischen Gedanken „der Gerechte muß oft leiden"? 4. Welche Vorteile bietet den Knaben und Jünglingen Erziehung und Unterricht in einer höheren Lehranstalt? (Klassenarbeit.) 5. Der Charakter der Antigone. 6. In welchen beiden Grundgedanken berühren einander des Sophokles „König Ödipus" und Schillers „Braut von Messina"? 7. „Das Leben ist der Güter höchstes nicht, der Übel größtes aber ist die Schuld". 8. Die neue Inschrift in der Vorhalle unserer Anstalt: „Dic cur hic!" (Prüfungsaufsatz.)

Unter-Prima: 1. Aus welchen Gründen mußte Goethe den historischen Egmont verändern, um ihn zum Helden seines Dramas zu machen? 2. Was ist eine poetische Idee? 3. Furcht und Hoffnung. 4. Der Charakter des Wachtmeisters in „Wallensteins Lager". (Klassenarbeit.) 5. Mit welchem Recht sagt Schiller von Wallenstein: „Sein Lager nur erkläret sein Verbrechen"? 6. Mit welchem Recht nennt Schiller seinen „Demetrius" ein Gegenstück zur „Jungfrau von Orleans"? 7. Wie ist die Tat des Octavio Piccolomini zu beurteilen? (Klassenarbeit.) 8. Ein Seesturm bei Homer und bei Vergil.

Ober-Sekunda: 1. Not entwickelt Kraft. 2. Die Zeusgruppe im pergamenischen Gigantenfriese. 3. Der Starke ist am mächtigsten allein. 4. Inwiefern ist Siegfried selbst schuld an seinem Tode? (Klassenaufsatz.) 5. Inwiefern läßt sich das Gudrunlied mit der Odyssee vergleichen? 6. Furcht soll das Haupt des Glücklichen umschweben. 7. Das deutsche Reich nach dem ersten Akt des „Götz von Berlichingen". (Klassenaufsatz.) 8. Götzens von Berlichingen Recht und Schuld.

Unter-Sekunda a: 1. Das menschliche Leben verglichen mit einem Strom. 2. Form und Inhalt der ersten 20 Verse der „Glocke". 3. Die Feuersbrunst. (Klassenarbeit.) 4. Die Vorfabel im zweiten Gesange von „Hermann und Dorothea". 5. Das Besitztum des Löwenwirtes. (Klassenarbeit.) 6. Erst wäg's, dann wag's! (Chrie.) 7. Beim Löwenwirt nach 20 Jahren. (Klassenarbeit.) 8. Bericht eines Teilnehmers über die Rütliversammlung. 9. Die Parricidaszene und ihre Bedeutung. (Klassenarbeit.)

Unter-Sekunda b: 1. Der Lenz und seine Gäste. 2. Wie kommt es zwischen Hermann und seinem Vater zum Konflikt? 3. Unser Klassenausflug. (Brief.) 4. Gedankengang in dem Gespräch zwischen Mutter und Sohn in „Hermann und Dorothea". (Klassenaufsatz.) 5. Das Gemälde des häuslichen Lebens in Schillers „Glocke". 6. Keine Eiche fällt beim ersten Streiche. (Chrie.) 7. Die Verbrüderung der drei Schweizer im Hause Walter Fürsts. (Klassenaufsatz.) 8. Der Winter, ein Bild des Greisenalters. 9. Die Vorfabel zu „Wilhelm Tell". (Klassenaufsatz.)

Ober-Tertia a: 1. Wodurch zog sich Graf Ulrich seines Vaters Zorn zu, und wodurch versöhnte er ihn wieder? 2. Wie Simonides für seinen Gesang von den Göttern belohnt wird. 3. Unser Klassenausflug nach Sartowitz. (Ein Brief.) 4. Agamemnon sucht sich mit Achilles zu versöhnen. (Klassenaufsatz.) 5. Warum verdient der Rheingraf in Bürgers Gedicht „Der wilde Jäger" seine Strafe? 6. Leben und Charakter des Zacharias Tamm. 7. Cäsars Verhandlungen mit Ariovist. (Klassenaufsatz.) 8. Der Edelknappe in Schillers „Taucher". 9. Gedankengang und Gliederung in Schillers „Kranichen des Ibykus". (Klassenaufsatz.)

Ober-Tertia b: 1. Das griechische Theater; im Anschluß an Schillers Gedicht „Die Kraniche des Ibykus". 2. Die Bedeutung der Brahe für die Stadt Bromberg. 3. Der Zorn des Achilles; nach Ilias Buch I. 4. Mein Heimatsort. (Klassenaufsatz.) 5. Das Leben und Treiben auf dem Bahnhofe. 6. Der siebzigste Geburtstag; nach Johann Heinrich Voß. (Klassenaufsatz.) 7. Silvestergedanken. 8. Warum haben wir mit dem Schicksal des Cyklopen gar kein Mitleid? 9. Das Urteil des Volkes in Schillers „Kampf mit dem Drachen" verglichen mit dem des Großmeisters. (Klassenaufsatz.)

Latein. Gelesen wurde in Ober-Prima: Cic., Pro imperio Cn. Pompei, zweiter Teil; Cic., In Catilinam I. Livius XXII, erste Hälfte.

Unter-Prima: Livius XXI in Auswahl. Cic. Cat. I u. II in Auswahl. Verg. Aen. I u. II in Auswahl.

Ober-Sekunda: Ovid, Metam. I, 1—160; IV, 605—803; V, 1—235. VI, 146—312. Caes. bell. civ. Auswahl aus Buch I u. III.

Unter-Sekunda Coet. a: Caes. d. b. Gall. V u. VI, 9—29. Ovid. Met. II: Phaethon.

Unter-Sekunda Coet. b: Caes. b. Gall. lib. V u. Ovid Metam. lib. VIII in Auswahl.

Ober-Tertia Coet. a u. Coet b: Caes. b. Gall. lib. I, cp. 20—54.

Unter-Tertia Coet. a u. Coet. b: Pausanias, Lysander, Pericles; Caesar, de b. G. II. Pelopidas, Epaminondas, Scipio Afric. (die beiden letzteren in Auswahl).

Quarta Coet. a u. Coet. b: Miltiades, Themistocles, Aristides, Pausanias, Cimon, Pericles, Alcibiades, Pelopidas, Epaminondas (mit Auswahl); Primum bellum Punicum, Hannibal, Scipio Maior.

Französisch. Gelesen wurde in Ober-Prima: Molière, Le Bourgeois gentilhomme und Bruchstücke des Misanthrope. — Herrig, La France littéraire, ausgewählte Stücke aus Montesquieu, Mirabeau und Lamartine.

Unter-Prima: Aus Herrig, La France littéraire, ausgewählte Stücke aus Mignet und Prosper Mérimée; Gedichte von Victor Hugo und Lamartine; Fabeln von La Fontaine. — Molière, Le Misanthrope (mit Auswahl).

Ober-Sekunda: Ausgewählte Stücke aus Herrig, La France littéraire, Fénélon, Voltaire, Montesquieu, Barthélemy, Thierry, Souvestre; Gedichte: Hugo, Béranger.

Unter-Sekunda Coet. a: Zwei Erzählungen aus „Choix de nouvelles modernes", I. Bändchen (herausgeg. von Wychgram); einige Gedichte.

Unter-Sekunda Coet. b: Choix de nouvelles modernes, I. Bändchen (herausgeg. von Wychgram); einige Gedichte.

Ober-Tertia Coet. a u. Coet. b: Bruno, Le Tour de la France en cinq mois (Ausgabe: Ricken) Kap. 1—14 bezw. I—XI; einige Gedichte.

Themata der französischen Aufsätze. Ober-Prima: 1. Vie de Molière. 2. Frédéric VI, burgrave de Nuremberg. 3. Mon héros favori dans l'histoire (Klassen-Aufsatz). 4. Marienbourg. 5. La journée de Sedan. 6. Bromberg et ses environs (Klassen-Aufsatz). 7. Notre excursion à Elbing (Prüfungs-Aufsatz).

Unter-Prima: 1. Une promenade à Paris (d'après le tableau de Hoelzel). 2. Clovis I[er], roi des Francs. 3. Guerres de Charlemagne contre les Saxons, les Lombards et les Maures (Klassen-Aufsatz). 4. Analyse de quelques fables de La Fontaine. 5. Vie de Molière. 6. La troisième croisade (Klassen-Aufsatz).

Ober-Sekunda: 1. Conjuration de Fièsque. 2. Le rocher du côté gauche (d'après Hoelzel: la Montagne), Klassen-Aufsatz. 3. Les chemins de fer. 4. Bataille de Salamine (Klassen-Aufsatz). 5. Le Cid. 6. Défense des Thermopyles (Klassen-Aufsatz).

Englisch. Gelesen wurde in Ober-Prima: Shakespeare, Julius Caesar. — Aus Herrig, The British Classical Authors, ausgewählte Stücke aus Addison und Washington Irving.

Unter-Prima: Aus Herrigs British Classical Authors: Scott, The tapestried Chamber. Ausgewählte Gedichte von Thomas Moore, insbesondere: Paradise and the Peri; Coleridge; Byron.

Ober-Sekunda: Aus Herrigs British Classical Authors: Macaulay, The Duke of Monmouth. Ausgewählte Gedichte von Wordsworth, Thomas Moore, Burns.

Unter-Sekunda Coet. a u. Coet b: Massey, In the Struggle of Life (ed. Harnisch) die letzten 7 Kapitel.

Themata der englischen Aufsätze in Ober-Prima: 1. Analysis of the First Act of Shakespeare's Julius Caesar. 2. Scenes from Every-day Life: At the Theatre.

Mathematik.

Abiturienten-Aufgaben: 1. Gegeben ist eine Ellipse $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$. Über dem Brennpunktsabstande 2e als Durchmesser wird ein Kreis beschrieben und an ihn vom ersten Scheitel der großen Achse aus die Tangente gezogen. Welches ist die Gleichung des durch den Berührungspunkt gehenden Ellipsendurchmessers und die des ihm zugeordneten, und wie lang sind dieselben? — 2. Wie lang ist der Schatten des 78 m hohen Turmes der Pfarrkirche in Bromberg um 9 Uhr vormittags am 8. April bei einer Deklination der Sonne von $7^0\ 13'\ 55''$? — 3. Aus den Projektionen eines Fünfecks die wahre Größe desselben zu bestimmen. — 4. $x^3 - 6x^2 - \frac{1}{2}x + 3 = 0$. —

Sonderaufgabe: Es sind zwei wagerechte gerade Linien gegeben, deren Abstand c ist, und in der unteren ein Punkt B. Man soll den Ort für den zwischen den Geraden befindlichen Punkt bestimmen, dessen Entfernung vom gegebenen Punkte die mittlere Proportionale zwischen seinen Abständen von den beiden Geraden ist.

Physik.

Abiturienten-Aufgaben: 1. Wie bestimmt man die Geschwindigkeit eines schief aufwärts geworfenen Körpers in irgend einem Punkt seiner Bahn? — 2. Durch ein Geschoß, welches mit einer Geschwindigkeit c = 600 m unter einem Erhebungswinkel $\alpha = 36^0$ abgefeuert war, wurde eine Turmspitze, welche 100 m über der Horizontalebene des Geschützes stand, getroffen. Wie groß war die wagerechte Entfernung des Turmes vom Geschütz, und mit welcher Geschwindigkeit wurde die Turmspitze getroffen?

Katholischer Religionsunterricht.

O.I, U.I, O.II, U.II a u. b vereinigt:

Besondere Glaubenslehre: Lehre von der Gnade und den heiligen Sakramenten. — Sittenlehre: Die Grundgesetze der Sittenlehre und die sich daraus ergebenden sittlichen Verpflichtungen des Menschen. — Apostelgeschichte. 2 Std. w.

O.III a u. b und U.III a u. b vereinigt:

Katechismus: Lehre von den Gnadenmitteln nach Deharbe I. — Biblische Geschichte: Altes Testament von Moses bis Christus. 2 Std. w.

IV a u. b mit V a u. b und VI a u. b vereinigt:

Katechismus: Von den heiligen Sakramenten. — Biblische Geschichte: Altes Testament von Erschaffung der Welt bis Mosis Tod. 2 Std. w.

Außerdem VI a u. b in einer besonderen Stunde w.:

Kleiner Katechismus. Das Kirchenjahr. Einführung in das Verständnis des kirchlichen Gottesdienstes. Leidensgeschichte Jesu. Greckſch.

Jüdischer Religionsunterricht.

O. I, U. I, O. II, U. II a u. b vereinigt:

Nachbiblische Geschichte von der Zerstörung des ersten Tempels bis zum Tode des Herodes. Das Kalendersystem des Synagogenjahres. Die Perikopen für die Festtage. 1 Std. w.

O. III a u. b und U. III a u. b vereinigt:

Biblische Geschichte von Hiskia bis zur Zerstörung des ersten Tempels. Die Bücher: Daniel, Esther, Esra, Nehemia und Hiob. Die Einteilung der Bibel. Ausgewählte Lektüre aus den Prophetenreden. Festcyklus. 2 St. w.

IV a u. b, V a u. b und VI a u. b vereinigt:

Das Buch Ruth. Biblische Geschichte von Samuel bis zum Tode Sauls. Kurzer Festcyklus. 1 Std. w. Dr. Walter.

Turn-Unterricht.

Die Anstalt wurde besucht im Sommer insgesamt von 518, im Winter von 513, am 1. Februar von 507 Schülern, von diesen waren

befreit	vom Turnunterricht überhaupt		von einzelnen Übungsarten	
auf Grund ärztlichen Zeugnisses . .	im S. 34	im W. 31	im S. 2	im W. 2
aus anderen Gründen	„ „ 1	„ „ 1	„ „ —	„ „ —
zusammen	im S. 35	im W. 32	im S. 2	im W. 2
also nach der Gesamtzahl der Schüler	6,7%	6,2%	0,3%	0,3%

Von den 507 Schülern waren 128 Freischwimmer, also 24% der Gesamtzahl der Schüler.

Ruderverein.

Dem Ruderverein gehörten im zehnten Jahre seines Bestehens 34 Schüler der oberen Klassen an, welche eifrig den Ruderübungen in gewohnter Weise oblagen. Herr Dr. Dietz hat auch in diesem Jahre die neu aufzunehmenden Mitglieder ärztlich untersucht. Die beliebten Weichselfahrten wurden durch Einführung eines neuen Schleusentarifs wesentlich erschwert, nach welchem jeder sonntägliche Ausflug nach der Weichsel jedem Boote Schleusenunkosten in Höhe von 12 Mark verursacht. Vom Herrn Regierungs-Präsidenten erbaten und erhielten wir die Erlaubnis, unsere Boote um die Schleusen herumtragen zu dürfen: ein Landungsmanöver, das, an sich zwar lehrreich, doch viel Mühe und Aufenthalt verursacht. Größeren Anklang fanden daher in diesem Sommer Ausflüge auf der oberen Brahe nach Mühlthal und Ellernthal; namentlich die letztere Fahrt, welche nur bei Mühlthal ein Herumtragen der Boote um das niedere Wehr verlangt, erwies sich infolge der schön belaubten steilen Ufer der Oberbrahe als äußerst reizvoll. — Der Ruderverein weiß Herrn Fabrikbesitzer Hermann Buchholz herzlichen Dank für Zuwendung eines Betrages von 150 Mark zur Aufbesserung des Bootsmaterials.

Gesangunterricht.

Den Gesangunterricht erteilte wie im vorigen Schuljahre in der ersten Singeklasse und in den Sexten Gesanglehrer L. Bauer, in den Quinten Hertel.

In betreff der **Schulbücher** ist nur für den Unterricht in der jüdischen Religion eine Änderung eingetreten, wie auf dieser Seite unterm 13. Oktober angegeben ist.

II. Verfügungen der vorgesetzten Behörden.

1903. 11. März. Die Generalinspektion des Militär-Erziehungs- und Bildungswesens hat sämtlichen Generalkommandos mit Bezug auf die im Armee-Verordnungsblatt 1903 S. 12 ff. bekannt gegebenen neuen Anforderungen der Fähnrichsprüfung folgendes mitgeteilt: Die Anforderungen sind derart bemessen, daß ein junger Mann, der nach geregeltem Schulunterricht die Primareife auf einer der drei oberen Schularten erlangt hat, vor dem Eintritt in die Fähnrichprüfung keine Presse mehr zu besuchen braucht, sondern die etwa notwendigen Wiederholungen und Ergänzungen des im bisherigen Unterricht Erlernten mit leichter Mühe selbst bewirken kann.

23. April. Zu der 12. Direktoren-Versammlung wird der Direktor für die Zeit vom 3. bis 5. Juni nach Posen einberufen.

29. April. Oberlehrer Rückert wird zur Wiederherstellung seiner Gesundheit für das Sommerhalbjahr beurlaubt.

15. Juni. 2 Exemplare der „Urkunde über die Einweihung der evangelischen Erlöserkirche in Jerusalem und Ansprache Seiner Majestät des Kaisers und Königs" werden zur Verteilung an würdige evangelische Schüler der oberen Klassen übersandt.

19. Juni. Die beantragten mehrtägigen Schülerausflüge werden genehmigt.

6. Juli. Mit Genehmigung des Herrn Ministers der geistlichen, Unterrichts- und Medizinal-Angelegenheiten wird Professor Dr. Osiecki weiter bis zum 31. Dezember 1903 beurlaubt.

1. September. M.-E. Der von der Stadt Bromberg an die Kasse des Realgymnasiums zu zahlende jährliche Zuschuß von 18 000 M. wird für das Etatsjahr 1903 auf 10 000 M. und vom 1. April 1904 ab auf 3000 M. jährlich herabgesetzt.

14. September. Der Eintritt des Direktors Kesseler in den evangelischen Gemeinde-Kirchenrat wird genehmigt.

13. Oktober. Es wird genehmigt, daß mit Ostern 1904 in den Klassen Sexta bis Tertia einschließlich anstelle des bisherigen Hilfsbuchs für den biblischen Geschichtsunterricht von Levy Badt das „Buch für unsere Kinder" von S. Müller dem Unterricht in der jüdischen Religion zu Grunde gelegt und in der Sekunda und Prima das Buch von S. Müller „Überblick über die biblische und nachbiblische Geschichte" eingeführt wird.

14. Oktober. M.-E. Beim Ableben außerdeutscher Souveräne und Fürstlichkeiten haben Reichsgebäude und preußische Staatsgebäude nur auf ausdrücklichen Befehl Seiner Majestät halbmast zu flaggen.

15. Oktober. Oberlehrer Dr. Knuth wird vom 1 November 1903 ab an das Gymnasium zu Fraustadt, und Oberlehrer Dr. Schulz von dort an das Realgymnasium zu Bromberg versetzt.

20. Dezember. In dem Ministerial-Erlaß vom 23. März 1901 ist zum Ausdruck gebracht, daß die Aufnahme in die Sexta nach dem vollendeten 12., in die Quinta nach dem vollendeten 13., in die Quarta nach dem vollendeten 15. Lebensjahre in der Regel nicht zu gestatten sei. In analoger Anwendung dieser Bestimmungen wird die Auf-

nahme in die Obersekunda nach vollendetem 19., in die Unterprima nach vollendetem 20., in die Oberprima nach vollendetem 21. Lebensjahre zu versagen sein.

29. Dezember. Bezüglich der Ferien bei den höheren Lehranstalten der Provinz Posen wird bestimmt, daß im Jahre 1904

a) der Schulschluß:	b) der Schulanfang:
zu Ostern: Donnerstag, den 24. März,	Dienstag, den 12. April,
zu Pfingsten: Freitag, den 20. Mai (nachm. 4 Uhr),	Donnerstag, den 26. Mai,
vor den Sommerferien: Freitag, den 1. Juli,	Donnerstag, den 4. August,
zu Michaelis: Freitag, den 30. September,	Donnerstag, den 13. Oktober,
zu Weihnachten: Freitag, den 23. Dezember,	Montag, den 9. Januar 1905

stattzufinden hat.

1904. 5. Januar. Seine Majestät der Kaiser und König haben Allergnädigst geruht, von dem Bohrdtschen Werke „Deutsche Schiffahrt in Wort und Bild" und Wislicenus „Deutschlands Seemacht" eine Anzahl Exemplare für besonders gute Schüler der mittleren, bez. oberen Klassen von deutschen höheren und mittleren Schulen aller Art zu dem bevorstehenden Allerhöchsten Geburtstage zur Verfügung zu stellen. — Dem Realgymnasium wird je 1 Exemplar zu dem gedachten Zweck überwiesen.

8. Januar. Oberlehrer Dr. Brülcke wird zur Wiederherstellung seiner Gesundheit für die Zeit vom 1. Januar bis zum 31. März 1904 beurlaubt.

30. Januar. Der Direktor wird zum stellvertretenden Kommissar für die diesjährige Reifeprüfung am Realgymnasium ernannt.

25. Februar. Oberlehrer Dr. Schulz wird zum Zweck der Ableistung einer militärischen Übung vom 14. März bis zum 9. Mai beurlaubt.

25. Februar. Die Verwaltung der Lehrerbibliothek wird vom 1. April 1904 ab dem Oberlehrer Arnold übertragen.

1. März. Der Professor Fechner am Gymnasium zu Schrimm wird vom 1. April 1904 ab an das Realgymnasium zu Bromberg versetzt.

Empfohlene Werke:

1. Hohenzollern-Kalender, herausgegeben von Professor Dr. Seidel, Verlag des Typographischen Instituts von Giesecke und Devrient, Berlin und Leipzig.
2. Dr. Karl Fränkel, „Gesundheit und Alkohol", Verlag von Oldenbourg, München-Berlin.
3. Wickenhagen, „Das Rudern an den höheren Schulen Deutschlands", Verlag von C. Sieke in Rendsburg.
4. Dr. Ernst Schulze, „Die römischen Grenzanlagen in Deutschland und das Limeskastell Saalburg", Verlag von C. Bertelsmann in Gütersloh.
5. Böckh und Klatt, „Die Alters- und Sterblichkeitsverhältnisse der Direktoren und Oberlehrer in Preußen", Verlag der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.
6. „Mäßigkeitsblätter" und „Blätter zum Weitergeben", herausgegeben vom „Deutschen Verein gegen den Mißbrauch geistiger Getränke".
7. „Antike Schlachtfelder in Griechenland", von Universitätsprofessor Dr. Kromayer zu Czernowitz.
8. Dr. Pfuhl, Forstbotanisches Merkbuch für die Provinz Posen, herausgegeben von der Naturwissenschaftlichen Abteilung der Deutschen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft, Posen.
9. Sammlung von Bildnissen brandenburgisch-preußischer Herrscher aus dem Hause Hohenzollern, hergestellt in der Reichsdruckerei.
10. „Jahrbuch für Deutschlands Seeinteressen", 5. Jahrgang 1903, Berlin, Mittler u. Sohn.
11. Biologische Wandtafeln zur Tierkunde, herausgegeben von Schröder und Kull, Verlag von Paul Parey in Berlin.

III. Chronik.

Am 7. Januar 1904 entschlief zu Posen nach kurzem Krankenlager der Königliche Provinzial-Schulrat und Geheime Regierungsrat Herr D. Polte. Am 9. Januar hielt der Direktor seinem Gedächtnis zu Ehren in der Aula der Anstalt eine Trauerandacht ab, am 11. nahm er an der Beerdigungsfeier in Posen teil. Dem Andenken des in 32jähriger Wirksamkeit um die Entwickelung des höheren Schulwesens unserer Provinz hochverdienten Mannes haben wir das Schlußblatt dieses Berichtes gewidmet.

Herr Professor Kolbe, der schon seit Monaten sich unwohl gefühlt hatte, erkrankte in den Osterferien v. Js. so schwer, daß er den Unterricht aufgeben mußte und nach einer kurzen Zeit scheinbarer Erholung am 24. September 1903 verstarb. Wir haben in ihm, unserem ersten Mathematiker, einen ausgezeichneten Lehrer und hochschätzbaren Charakter verloren. Wir widmeten ihm folgenden Nachruf:

Am 24. September abends verschied hierselbst nach langem schweren Leiden im eben vollendeten 49. Lebensjahre

Herr Professor Max Kolbe.

Unserer Anstalt seit Ostern 1885 angehörend, hat er an derselben in seltener Pflichttreue gewirkt und durch ernsten gehaltvollen Unterricht in den mathematisch-naturwissenschaftlichen Fächern seine Schüler in hohem Maße gefördert.

Die Lauterkeit seiner Gesinnung, die Geradheit und Festigkeit seines Charakters, die rege Betätigung seines Nationalgefühls, sowie seine Treue im Amt sichern ihm ein dauerndes Gedenken in unseren Herzen.

Das Lehrerkollegium des Königlichen Realgymnasiums.

An der feierlichen Beerdigung am 28. September beteiligten sich alle Lehrer und Schüler der Anstalt. Eine Trauerandacht hatte der Direktor am Sonnabend, den 26. September, zu Ehren des Heimgegangenen gehalten.

Leider sollte dies nicht die einzige Lücke bleiben, die der Tod in unser Kollegium riß: auch Herr Professor Dr. Osiecki, der schon zu wiederholten Malen eines längeren Urlaubs zur Stärkung seiner Gesundheit bedurft hatte, unterlag dem tückischen Leiden, das den kräftigen Mann seit Jahren heimsuchte. Er verschied am 12. Januar 1904 in einer Heilanstalt zu Obernigk. Was ihn als Lehrer auszeichnete, war das unablässige Streben, auch die schwächsten Schüler der Klasse zu ihrem Ziele zu führen. Geschichtlicher Sinn und unbedingte Loyalität gaben seinem Patriotismus eine Wärme, die sich mit charaktervoller Treue gegen sein Volkstum verband. Der ihm von uns gewidmete Nachruf lautete:

Am Dienstag, den 12. Januar, verstarb in Obernigk nach langem schweren Leiden im 59. Lebensjahre

Herr Professor Dr. Franz Osiecki.

Ein Jahr nach Beendigung des Feldzuges gegen Frankreich, an dem er teilgenommen, schloß er seine historischen und philologischen Studien ab, um sich dem Lehrfach zu widmen. 32 Jahre hat er im Amte gestanden und unserer Anstalt ausschließlich angehört.

Unsere Schüler verlieren in dem Verblichenen einen gewissenhaften, treuen Lehrer und Berater, der bei ernster Entschiedenheit stets gerecht blieb. Seine Mitarbeiter betrauern in ihm einen liebenswürdigen Amtsgenossen von steter Hilfsbereitschaft und ritterlicher Gesinnung.

Wir werden sein Andenken hoch in Ehren halten.

Das Lehrerkollegium des Königlichen Realgymnasiums.

Am 16. Januar wurde er in dem Erbbegräbnis seiner Angehörigen in Kröben beigesetzt. Während der Direktor persönlich an dieser Feier sich beteiligte, hielt Herr Professor Engelhardt an dem genannten Tage in der Aula der Anstalt eine Trauerandacht für den Entschlafenen ab. —

Wegen schwerer Erkrankung mußte Herr Oberlehrer Rückert für das Sommerhalbjahr 1903 beurlaubt werden, und auch Herr Oberlehrer Dr. Brülcke sah sich infolge längeren Leidens gezwungen, für die Zeit vom 1. Januar bis zum 1. April 1904 um Urlaub zu bitten.

Ein Wechsel in den Lehrpersonen wurde außerdem durch die zum 1. November 1903 erfolgte Versetzung des Herrn Oberlehrers Dr. Knuth an das Gymnasium zu Fraustadt bedingt. An seine Stelle trat Herr Oberlehrer Dr. Schulz*) von dort.

Rechnet man die unten**) angegebenen vielfachen weiteren Behinderungen einzelner Lehrer durch Krankheit und sonstige Veranlassungen noch hinzu, so ergeben sich für die Lehrtätigkeit unseres Kollegiums im abgelaufenen Schuljahr höchst ungünstige Bedingungen. Nur durch die opferwillige Hilfe und die Anspannung aller Kraft des einzelnen war es möglich, die Schwierigkeiten zu überwinden und einen ordnungsmäßigen Unterricht aufrecht zu erhalten.

Herr Dr. Harder, der zur Ableistung des Militärjahres bis zum 30. September 1903 beurlaubt war, ging zur Fortsetzung seines Probejahres an das Gymnasium in Schneidemühl über.

Von den älteren Mitgliedern des pädagogischen Seminars wurden zur Ableistung des Probejahres vom 1. Oktober 1903 ab überwiesen: die Herren Kandidaten Mohr dem Gymnasium zu Bromberg, Dr. Schober dem Gymnasium zu Wongrowitz und Kröning unserem Realgymnasium. Neu eingetreten in das Seminar waren zu Ostern 1903 die Herren Joseph Meyer aus Paderborn, Oswald Seidel aus Rawitsch, und am 23. Mai Herr Dr. Kern aus Lübben. Herr Meyer wurde vom 7. Mai ab dem Gymnasium zu Schneidemühl, Herr Dr. Kern vom 3. Juni bis zum Schluß des Sommerhalbjahrs dem Gymnasium zu Wongrowitz zur aushilfsweisen Beschäftigung überwiesen. Im Winterhalbjahr wurde Herr Kandidat Seidel zugleich als Hilfslehrer an unserer Anstalt beschäftigt. Am 7. Dezember traten in das Seminar die Herren Kandidaten Dr. Huß aus Wongrowitz und Heuschkel aus Eisfeld ein. Ersterer ging zu Neujahr 1904 zur aushilfsweisen Beschäftigung an das Gymnasium zu Nakel, Dr. Kern am 1. Februar an das Gymnasium zu Gnesen über.

Der Gesundheitszustand unserer Schüler war gut. — Wegen Hitze wurde der Unterricht an drei Tagen verkürzt.

Die der Anstalt unter dem 15. Juni übersandten beiden Exemplare der „Urkunde über die Einweihung der evangelischen Erlöserkirche in Jerusalem und Ansprache Seiner Majestät des Kaisers und Königs“ wurden dem Oberprimaner Georg Räschke und dem Unterprimaner Kurt Ziemke zugeeignet. Die uns gleichfalls zu Prämienzwecken überwiesenen beiden Werke „Wislicenus, Deutschlands Seemacht“ und „Bohrdt, Deutsche Schiffahrt in Wort und Bild“ überreichte am Allerhöchsten Geburtstage der Direktor dem Oberprimaner Max Schöpe und dem Untersekundaner Ewald Dräger.

---

*) Fritz Schulz, geboren am 29. Dezember 1874 zu Posen, vorgebildet auf dem Friedrich-Wilhelms-Gymnasium daselbst, studierte auf den Universitäten zu Breslau und Halle Geschichte und Geographie, promovierte am 14. März 1898 zu Halle zum Dr. phil. und bestand ebenda die Lehramtsprüfung am 5./6. November 1897. Von Ostern 1900 bis dahin 1901 legte er das Probejahr am Gymnasium zu Fraustadt ab und verblieb an der dortigen Anstalt als wissenschaftlicher Hilfslehrer bis Ostern 1902, wo seine Ernennung zum Oberlehrer erfolgte. Vom Gymnasium zu Fraustadt wurde er dann vom 1. November 1903 ab an das Realgymnasium zu Bromberg versetzt.

**) Es fehlten wegen Krankheit: die Herren Hertel 19 Tage, Kuwert 10, Kröning 9, Schaube 6, Engelhardt, Gutzeit, Dr. Reeck und Arnold je 2 Tage. Im Anschluß an die Sommerferien wurde Herr Oberlehrer Bock aus Gesundheitsrücksichten auf 4 Tage beurlaubt. Ihrer Geschworenenpflicht genügten die Herren Dr. Reeck, Arnold, Mertner und Richert. Wegen Todesfalles in der Familie mußte Herr Dr. Schulz 3 Tage vertreten werden. Herr Oberlehrer Kühn fehlte infolge Teilnahme an dem archäologischen Ferienkursus in Berlin vom 16. bis 23. April. Vom 3. bis 5. Juni war der Direktor zur 12. Direktorenversammlung in der Provinz Posen einberufen. Auch am 26. Oktober war er aus dienstlicher Veranlassung von Bromberg abwesend. Vom 14. März ab war endlich Herr Dr. Schulz zum Zweck der Ableistung einer militärischen Übung beurlaubt.

Am 25. August v. Js. unterzog Herr Professor Siegert von der Königlichen Kunstschule in Berlin den Zeichenunterricht am Realgymnasium einer eingehenden Revision.

Den evangelischen Religionsunterricht revidierte am 4. März cr. der Königliche Generalsuperintendent, Wirkliche Oberkonsistorialrat Herr D. Hesekiel aus Posen und hielt im Anschluß an die Revision eine Konferenz mit den evangelischen Religionslehrern der Anstalt ab.

Die patriotischen Fest- und Gedenktage wurden in herkömmlicher Weise gefeiert. Am 2. September verglich der Oberprimaner Ulrich Neckritz die politischen Verhältnisse in Deutschland der Gegenwart mit denen am Anfange des 19. Jahrhunderts.

Am Allerhöchsten Geburtstage hielt Herr Oberlehrer Kuwert die Festrede über die deutschen Kolonisationsbestrebungen in den früheren Jahrhunderten, insbesondere die des Großen Kurfürsten.

Des Reformationsfestes wurde von den evangelischen Religionslehrern durch Ansprachen an die Schüler gedacht.

Im August v. Js. war uns ein Extraneer zur Ablegung der Reifeprüfung überwiesen worden. Das Reifezeugnis konnte ihm nicht zuerkannt werden. Dagegen wurde zu Michaelis bezw Weihnachten drei Extraneern, welche die Untersekunda höherer lateinloser Lehranstalten absolviert hatten, auf Grund einer mündlichen und schriftlichen Prüfung die Reife im Lateinischen für die Obersekunda der Realgymnasien zugesprochen.

Der Abiturienten-Prüfung unterzogen sich zu Ostern 1904 dreizehn Oberprimaner. Unter dem Vorsitz des zum stellvertretenden Kommissar ernannten Direktors fand die mündliche Prüfung am 11. März statt. Sämtliche 13 Prüflinge wurden für reif erklärt, davon 4 unter Befreiung vom mündlichen Examen. Näheres bringt die Tabelle unter IV, 4 auf Seite 16.

Uber unsere Schülerausflüge ist in Kürze folgendes zu berichten:

Die Oberprima besuchte unter Führung des Direktors in den Tagen vom 22. bis 24. Juni 1903 Marienburg, Elbing, Vogelsang, Kahlberg und Cadinen.

Die Unterprimaner unternahmen zu derselben Zeit einen Ausflug unter Führung des Herrn Oberlehrer Bock nach Danzig, Carthaus und Marienburg. In Danzig wurde die Kaiserliche Werft unter fachmännischer Leitung besichtigt und auch das Kriegsschiff „Hildebrand", darauf das Westpreußische Provinzial-Museum, das Rathaus und der Artushof. Am Nachmittage erreichte man mit dem Dampfer Zoppot und nach kurzer Rast durch eine Fußwanderung Oliva, dessen prächtige Gartenanlagen noch durch die Abendsonne verschönt waren. Am nächsten Morgen gings mit der Bahn nach Carthaus und zu Fuß weiter hinein in die „kassubische Schweiz" mit ihren Seen, Hügeln und Wäldern, die in anmutigem Wechsel immer aufs neue den Wanderer erfreuen und keine Ermüdung aufkommen lassen. Übernachtet wurde auf dem Turmberge — ringsum erglommen am Abend die Johannisfeuer auf den Höhen. Der nächste Vormittag wurde zu einer Wanderung durch das Radaunetal benutzt, welches tief eingeschnitten in das Gelände geradezu Gebirgscharakter zeigt, und am Nachmittage — nach kurzer Bahnfahrt — wurde Marienburg, besonders das Schloß, in Augenschein genommen.

Die Schüler der Obersekunda fuhren mit dem Bahnzuge am Morgen des 22. Juni unter Führung ihres Ordinarius nach Laskowitz und wanderten von dort nach dem am östlichen Rande der Tuchler Heide gelegenen Kirchdorfe Osche. Am Nachmittag wurde ein Ausflug in das nahe Tal des Schwarzwassers gemacht. Frühzeitig trat man am nächsten Morgen den Marsch über Klingermühle-Hammer nach der Oberförsterei Lindenbusch an, um den dort gepflegten Bestand an Eiben zu besichtigen. Nach kurzer Mittagsrast wurde der Marsch über Iwitz nach Czekzin, einer Station der Bahnstrecke Tuchel-Laskowitz, fortgesetzt. Von hier führte die Eisenbahn die Schüler zurück nach Bromberg.

Die Schüler der Obertertia b. fuhren am 15. Juni unter Führung des Ordinarius nach Crone a. d. Br. und von dort zu Wagen bis zur Donnermühle hinter Buschkowo. Dann führte die Fußwanderung an der schönen Seenkette entlang zur Försterei Entenpfuhl und bis Kadzionka, von dort quer durch die Forst an die schön bewaldeten Steilufer der Brahe bei Thiloshöhe, wo eine mehrstündige Rast gehalten wurde. Nachdem sich die Schüler erquickt hatten, wurde der etwa einstündige Rückweg nach Crone a. d. Br. zum Bahnhofe angetreten.

Auch die anderen Klassen hatten unter Führung ihrer Lehrer von gutem Wetter begünstigter Schülerausflüge sich zu erfreuen, die teils Punkte der näheren Umgebung Brombergs, teils entferntere Orte zum Ziele hatten.

IV. Statistische Mitteilungen.

1. Frequenztabelle für das Schuljahr 1903/1904.

	O. I	U. I	O. II	U. II	O. III	U. III	IV	V	VI	Sa.
1. Bestand am 1. Februar 1903	19	14	24	63	52	78	101	88	71	510
2. Abgang bis zum Schluß des Schuljahres	19	2	2	23	2	8	5	4	15	80
3. a) Zugang durch Versetzung zu Ostern	12	21	36	43	61	75	70	48	—	366
b) Zugang durch Aufnahme zu Ostern	—	1	1	—	1	4	9	1	65	82
4. Anzahl am Anfang des Schuljahres 1903/1904	12	22	38	47	69	88	100	63	73	512
5. Zugang im Sommerhalbjahr	1	—	1	—	1	—	2	1	—	6
6. Abgang im Sommerhalbjahr	—	—	6	—	1	1	1	3	1	13
7. Zugang durch Aufnahme zu Michaelis	—	—	—	—	1	2	—	2	1	6
8. Anzahl am Anfang des Winterhalbjahres 1903/1904 . . .	13	22	33	47	70	89	101	63	73	511
9. Zugang im Winterhalbjahr bis 1. Februar	—	—	—	—	—	—	1	1	—	2
10. Abgang im Winterhalbjahr bis 1. Februar	—	—	—	—	—	2	2	1	1	6
11. Anzahl am 1. Februar 1904	13	22	33	47	70	87	100	63	72	507
12. Durchschnittsalter am 1. Februar 1904	19,1	17,6	17,2	16,7	15,5	14,3	13,1	11,9	10,6	

2. Religions- und Heimats-Verhältnisse der Schüler.

	Evang.	Kath.	Diss.	Jüd.	Einheim.	Ausw.	Ausl.
1. Am Anfang des Sommerhalbjahres 1903 (512)	431	42	1	38	367	143	2
2. Am Anfang des Winterhalbjahres 1903/1904 (511) . .	432	42	1	36	370	139	2
3. Am 1. Februar 1904 (507) .	429	41	1	36	365	140	2

3. Die Versetzung nach Ober-Sekunda mit der Berechtigung für den einjährigen Militärdienst haben erreicht zu Ostern 1903: 59 Schüler; davon sind zu einem praktischen Beruf abgegangen: 22 Schüler.

4. Übersicht über die Abiturienten.

Nummer	Name	Geboren am	Geboren in	Religion	Des Vaters Stand	Des Vaters Wohnort	Jahre auf dem Realgymnasium	Jahre in Prima	Gewählter Beruf
	Ostern 1904.								
1.	Engel, Fritz	27. 2. 86	Bromberg	ev.	Regierungsbote	Bromberg	$7^1/_4$	2	Postfach.
2.	Fehlauer, Friedrich	17. 11. 85	Scharnau, Kr. Thorn	ev.	Rentier	Bromberg	9	2	Studium der neueren Sprachen.
3.	Günther, Arno	5. 11. 84	Forsthaus Königslug, Kr. Kolmar i. P.	kath.	Königlicher Förster	Forsthaus Lonke, Kr. Strelno	9	2	Studium der neueren Sprachen.
4.	Guthke, Paul	29. 4. 86	Chabsko, Kr. Mogilno	ev.	† Gutsbesitzer in Chabsko	Mutter in Bromberg	9	2	Bankfach.
5.	Hoffmann, Wilhelm	10. 5. 86	Bromberg	ev.	Rentier	Bromberg	6	2	Kaufmann.
6.	Manchen, Erwin	11. 8. 84	Bromberg	ev.	Kaufmann	Bromberg	11	3	Konsulatslaufbahn.
7.	Neckritz, Ulrich	21. 11. 84	Czizkowo, Kr. Flatow	ev.	Förster	Comthurwald bei Grünhagen i. Ostpr.	8	2	Studium der neueren Sprachen.
8.	Prochnow, Kurt	1. 2. 83	Niestronno bei Mogilno	ev.	† Amtsvorsteher in Koslinka bei Tuchel	Mutter in Bromberg	$11^1/_4$	3	Kaufmann.
9.	Räschke, Georg	11. 11. 84	Glinke bei Bromberg	ev.	Gutsbesitzer	Zetthun, Kr. Bublitz	10	2	Studium der Medizin.
10.	Schöpe, Max	9. 7. 85	Bromberg	ev.	Königlicher Lademeister	Schleusenau bei Bromberg	9	2	Studium der neueren Sprachen.
11.	Schulemann, Leo	4. 9. 81	Neu-Breisach im Elsaß	ev.	† Hauptmann	Mutter in Bromberg	$6^1/_4$	2	Baufach.
12.	Tormann, Emil	2. 3. 84	Bromberg	ev.	Stadtsekretär	Bromberg	11	2	Steuerfach.
13.	Ücker, Karl	11. 10. 85	Bromberg	ev.	Chaussee-Aufseher	Jägerhof bei Bromberg	9	2	Studium der neueren Sprachen.

Von der mündlichen Prüfung wurden befreit: Guthke, Neckritz, Räschke und Schöpe.

V. Sammlungen von Lehrmitteln.

1. **Lehrerbibliothek** (Verwalter: Hertel). Es wurden neu angeschafft: Zange, Evangelischer Religionsunterricht; Kuno Fischer, Einleitung in die Geschichte der neueren Philosophie; Kuno Fischer, Geschichte der neueren Philosophie, Jubiläumsausgabe, 10 Bde.; Wundt, Grundzüge der Physiologischen Psychologie, Bd. 1—3 nebst Gesamtregister; Jahn, Psychologie als Grundwissenschaft der Pädagogik; Chamberlain, Die Grundlagen des 19. Jahrhunderts, 2 Bde.; Leimbach, Die deutschen Dichter der Neuzeit und Gegenwart, Forts.; Aus deutschen Lesebüchern, Bd. 4, Abt. 1 u. 2; Lyon, Handbuch der deutschen Sprache für höhere Schulen, Abt. 1—3; Sarrazin, Conteurs modernes; Hettner, Literaturgeschichte des 18. Jahrhunderts, 4 Bde.; Jäger, Didaktik und Methodik der Geschichte; Dettweiler, Didaktik und Methodik des Lateinischen Unterrichts; Kromayer, Antike Schlachtfelder in Griechenland, Bd. 1; Schulze, die römischen Grenzanlagen in Deutschland und das Limeskastell Saalburg; Lamprecht, Deutsche Geschichte, 2. Ergänzungsband; Guttmann, Theodor von Hippel; Lorenz, Kaiser Wilhelm I.; Seidel, Hohenzollern-Jahrbuch, 7. Jahrgang; Ratzel, Völkerkunde, 3 Bde.; Partsch, Schlesien, Bd. 2, 1. Hälfte; Schwandt, Carthaus und die kassubische Schweiz; Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik und Meteorologie, 4 Bde.; van Bebber, Die Wettervorhersage; Darmstädter und Du Bois-Reymond, 4000 Jahre Pionierarbeit in den exakten Wissenschaften; Encyklopädie der Naturwissenschaften, Forts.; Rabenhorst, Laubmoose, Lief. 39 bis Schluß; Kambly-Röder, Planimetrie; Wickenhagen, Das Rudern an den höheren Schulen Deutschlands; Rethwisch, Jahresberichte, 17. Jahrg.; Böckh u. Klatt, Die Alters- und Sterblichkeitsverhältnisse der Direktoren und Oberlehrer in Preußen; Wiese, Höheres Schulwesen in Preußen, Bd. 4; Registerband des Centralblatts der gesamten Unterrichtsverwaltung Preußens für 1890—1899; Statistisches Jahrbuch der höheren Schulen, 23. Jahrg.; Adreßbuch von Bromberg für 1904. — Außerdem in Fortsetzungen: Fauth und Köster, Zeitschrift für den evangelischen Religionsunterricht; Literarisches Centralblatt; Herrigs Archiv für das Studium der neueren Sprachen; Poske, Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht; Zeitschrift der Botanischen Abteilung, Posen; Köpke und Matthias, Monatsschrift für höhere Schulen; Lohmeyers Deutsche Monatsschrift; Die Grenzboten; Körper und Geist (Zeitschrift für Turnen und Jugendspiel); Centralblatt für die gesamte Unterrichtsverwaltung Preußens.

2. **Schülerbibliothek** (Verwalter: Müller). Es kamen hinzu: Alexis, Der Roland von Berlin; Der falsche Waldemar; Der Werwolf; Arnold, Der Jugend Heimgarten; Ascherson-Gräbner, Norddeutsche Schulflora; Behrmann, Klopstockbüchlein; Capelle, Die Befreiungskriege, I., II.; Freytag, Soll und Haben, I., II.; Die verlorene Handschrift, I., II; Ingo und Ingraban; Das Nest der Zaunkönige; Die Brüder vom Deutschen Hause; Marcus König; Die Geschwister; Aus einer kleinen Stadt; Gizycki, Der neue Adel; Gurlitt, Virtus Romana; Porger, Schatzkästlein moderner Erzähler, I., II., III.; Rogge, Vom Kurhut zur Kaiserkrone; Vollmer, Der deutsch-französische Krieg, I., II. — Geschenkt wurden: Vom Herrn Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinal-Angelegenheiten: Ehlers, Samoa; Im Osten Asiens; Von den Schülern der Untersekunda: Brausewetter, St. Marien zu Danzig; Hinz, Das jüngste Gericht in der St. Marienkirche zu Danzig; von der Verlagshandlung: Plüddemann, Deutscher Flottenkalender; von Buchholtz, O.III: Wildenbruch, Die Quitzows; von Matthes, U.II: Brögger u. Rolfsen, Fridtjof Nansen; Krusow, Fahrten und Abenteuer in Japan.

3. **Physikalische Sammlung** (Verwalter: Dr. Kuhse). Neu angeschafft wurden: zwei Akkumulatoren mit drei Zellen, ein kleines Akkumulatorengefäß mit Bleigitter, ein Hydroelement, ein Kohle-Braunsteinelement, drei Geislersche Röhren, zwei Glühlampen und ein Apparat für das Boylesche Gesetz nach Feilitzsch; außerdem wurden die Bestände nach Bedarf ergänzt.

4. **Chemische Sammlung** (Verwalter: Prof. Schaube). Neu angeschafft wurden: ein Döbereinersches Feuerzeug, ein Acetylen-Entwickelungsapparat, ein Dialysator, ein Knallgasapparat, ein Apparat zur Zersetzung von Wasser und Salzsäure; im übrigen wurden die Bestände nach Bedarf ergänzt.

5. **Sammlung für Naturbeschreibung** (Verwalter: Bock). Die Schmetterlingssammlung wurde durch eine Auswahl von Spannern und Kleinschmetterlingen vervollständigt. Angeschafft wurden an Präparaten: Lacerta viridis, Beroe ovata, Salpa Africana (beide Formen), Seeigel, ferner ein Kryptogamen-Herbarium, sowie 4 Tafeln von Professor Pfurtscheller: Seeigel, Armpolyp, Tintenfisch, Bandwurm; außerdem 12 Exemplare „Ascherson und Gräbner, Nordostdeutsche Schulflora". — Geschenkt wurden von Herrn Buchhändler Schmidt (Ebbecke) eine Metamorphose der Waldameise, von Grausch (U. 3a) eine Kristallgruppe von Eisenblüte.

6. **Sammlung für Erdkunde und Geschichte** (Verwalter: Hertel). Es sind von Wandkarten hinzugekommen: Bamberg, Afrika; desgl. Rußland; desgl. Skandinavien; Gäbler, Alpengebiet, Karpathenkette, Öst.-Ung. Monarchie; desgl. Deutsches Reich, Niederlande, Belgien, Schweiz, Dtsch.-Österreich, polit.; Kiepert, Deutsches Reichsland Elsaß-Lothringen, polit.; Kümmerly u. Frey, Neue Schul-Wandkarte der Schweiz; Killmann, Karte der öffentlichen höheren Lehranstalten im Königreich Preußen und Fürstentum Waldeck. — Die älteren Karten wurden ausgebessert.

7. **Zeichenlehrmittel** (Verwalter: Müller). Vom Herrn Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinal-Angelegenheiten wurden der Anstalt durch die Königliche Kunstschule zu Berlin überwiesen: 2 Vasen, 1 Kanne, 1 Steinbecher, 1 Krokustopf. — Aus Anstaltsmitteln wurden angeschafft: Verschiedene Gebrauchsgegenstände, 3 Stück alte Waffen, 1 Wanduhr, Rundhölzer mit Rinde, 1 Kunstvase, 4 Schalen, Pflanzen und Früchte. — An Geschenken wurden den Lehrmitteln überwiesen: vom Direktor ein Steinbeil, von den Herren Juwelier Albert Schröter eine Fruchtschale, Fabrikbesitzer Sandmann Muster von Posamenten, Buchhändler Schmidt eine größere Anzahl Käfer und Schmetterlinge. Herr Ziegler stopfte einen Habicht, Herr Jonas mehrere Vogelköpfe aus. Ferner schenkten die Schüler Karlipp (O. II) einen Helm und eine Militärmütze, Schulemann (O. I) einen Helm, v. Janta-Polczynski (IV) verschiedenes Federwild, v. Kierski (VI) einen Spieß vom Reh, Lobsenzer (U. II) eine Schaufel vom Damhirschgeweih.

8. **Musikalien-Sammlung** (Verwalter: L. Bauer). Es kam hinzu: L. Bauer, „Dem Kaiser und dem Reich", Partitur und Stimmen. — Ältere Musikalien wurden ausgebessert.

9. **Geräte der Turnhalle** (Verwalter: Müller). Die Turngeräte wurden durch entsprechende Ausbesserungen und Ergänzungen in ordnungsmäßigem Stand erhalten.

An **Geschenken** sind der Anstalt, außer den an anderen Orten bereits genannten, zugegangen: von dem Herrn Minister und dem Provinzial-Schulkollegium der Provinz Posen „Paul von Schmidt, der Werdegang des Preußischen Heeres", „Meyer, Mythologie der Germanen", „Verhandlungen der 12. Direktoren-Versammlung in der Provinz Posen", „Nauticus, Jahrbuch für Deutschlands Seeinteressen, 5. Jahrg.", „Schenckendorff u. Schmidt, Jahrbuch für Volks- und Jugendspiele, 12. Jahrg. 1903", „Deutscher Universitätskalender, Sommer- und Wintersemester 1903/04", ein Exemplar der „Karte der öffentlichen höheren Lehranstalten in Preußen und Waldeck von M. Killmann", in Fortsetzung die „Zeitschrift für lateinlose höhere Schulen von Holzmüller", desgl. Fortsetzung der „Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften" u. a.; ferner sind zugegangen „der 23. Bericht des Westpreußischen Provinzial-Museums in Danzig", „Bericht des Konservators der Denkmäler für die Provinz Posen für 1899—1902"; von der Generalverwaltung der Königlichen Museen in Berlin „Petersen, Ara Pacis Augustae"; von der Kaiserlichen Ober-Postdirektion hierselbst „Statistik der deutschen Reichs-Post- und Telegraphenverwaltung für 1902"; von dem Magistrat zu Bromberg der „Stadthaushaltsplan für 1903"; von der Gobineau-Vereinigung „Gobineau, Die Renaissance" und „Alexander" in Übersetzung von Prof. Dr. Schemann; vom Deutschen Flottenverein: Dr. Rassow, „Deutschlands Seemacht" in tabellarischer Übersicht, 2 Expl.; von Herrn Geh. Hofrat Professor a. D. A. Scheffler 7 Schriften „Hermann Scheffler, Legendres Zahlentheorie usw., Vermischte mathematische Schriften, Die Grundfesten der Welt, Das Schöpfungsvermögen, Die Grundlagen des Weltsystems, Das Wesen des Geistes, Die erkennbaren und die unerkennbaren Weltvermögen"; von Herrn Professor Gutzeit sechs Jahresberichte des Westfälischen Provinzial-Vereins für Wissenschaft und Kunst; von den Herren Verfassern: „Richert, Das Nationalgefühl

als psychologisches Phänomen", „Steinbart, Der Abschluß der Schulreform in Preußen", „Franz Hugershoff in Leipzig, Illustrierte Preisliste über Apparate und Geräte für Chemie, Physik und verwandte Zweige; von den Herren Verlegern: „Geographischer Anzeiger"; „Luckenbach, Abbildungen zur deutschen Geschichte"; ferner verschiedene Lehr- und Übungsbücher in neuen Ausgaben u. a.; von der Firma Johann Faber in Nürnberg ein Schaukasten, die Bleistiftfabrikation darstellend; von dem Gutsbesitzer Herrn Groos eine Urne; von Herrn Fabrikdirektor Klosmann in Montwy eine Sammlung schöner und seltener Kristallbildungen aus dem Steinsalzbergwerk in Inowrazlaw.

Für die auch in diesem Jahre der Anstalt von Gönnern, Freunden und Zöglingen in reichem Maße überwiesenen Geschenke dankt der Unterzeichnete verbindlichst.

VI. Stiftungen und Unterstützungen von Schülern.

Der Herr Oberpräsident der Provinz Posen gewährte 9 Schülern der oberen Klassen Stipendien im Gesamtbetrage von 1350 Mark.

Das Stipendium der „Gerber-Stiftung" erhält nach Bestimmung des Direktors der stud. phil. Engelbert Hertel in Breslau.

Die Zinsen aus der „v. Foller-Stiftung" für 1903 verlieh auf Vorschlag der Lehrerkonferenz Herr Geheimrat v. Foller in Wiesbaden dem Abiturienten Arno Günther.

Aus den Zinsen der „Bundschu-Stiftung" wurden die Bestände der Unterstützungs-Bibliothek ergänzt.

Aus den Zinsen der „Jubiläumsstiftung" erhielten im Sommerhalbjahr 2 Sextaner, im Winterhalbjahr 3 Sextaner, 3 Quintaner und 1 Quartaner halbe Freischule; ein geringerer Geldbetrag wurde zu Prämienzwecken verwendet.

Außerdem waren 10 % der Schüler von der Zahlung des Schulgeldes befreit.

VII. Mitteilungen an die Eltern und die Pensionshalter.

Nachstehender Auszug aus dem Cirkular-Erlaß vom 29. Mai 1880 wird hiermit erneut in Erinnerung gebracht:

„Die Strafen, welche die Schulen verpflichtet sind, über Teilnehmer an **Verbindungen** zu verhängen, treffen in gleicher oder größerer Schwere die Eltern als die Schüler selbst. Es ist zu erwarten, daß dieser Gesichtspunkt künftig ebenso, wie es bisher öfters geschehen ist, in Gesuchen um Milderung der Strafe wird zur Geltung gebracht werden, aber es kann demselben eine Berücksichtigung nicht in Aussicht gestellt werden. Den Ausschreitungen vorzubeugen, welche die Schule, wenn sie eingetreten sind, mit ihren schwersten Strafen verfolgen muß, ist Aufgabe der häuslichen Zucht der Eltern oder ihrer Stellvertreter. In die Zucht des Elternhauses selbst weiter als durch Rat, Mahnung und Warnung einzugreifen, liegt außerhalb des Rechtes und der Pflicht der Schule, und selbst bei auswärtigen Schülern ist die Schule nicht in der Lage, die unmittelbare Aufsicht über ihr häusliches Leben zu führen, sondern sie hat nur deren Wirksamkeit durch ihre Anordnungen und ihre Kontrolle zu ergänzen. Selbst die gewissenhaftesten und aufopferndsten Bemühungen der Lehrerkollegien, **das Unwesen der Schülerverbindungen** zu unterdrücken, werden nur teilweise und unsicheren Erfolg haben, wenn nicht die Erwachsenen in ihrer Gesamtheit, insbesondere die Eltern der Schüler, die Personen, welchen die Aufsicht über auswärtige Schüler anvertraut ist, und die Organe der Gemeindeverwaltung, durchdrungen von der Überzeugung, daß es sich um die sittliche Gesundheit der heranwachsenden Generation handelt, die Schule in ihren Bestrebungen rückhaltlos unterstützen. . . . Noch ungleich größer ist der moralische Einfluß, welchen vornehmlich in kleinen und mittleren Städten die Organe der Gemeinde auf die Zucht und gute Sitte der Schüler an den höheren Schulen zu üben vermögen. Wenn die städtischen Behörden ihre Indignation über zuchtloses Treiben der Jugend mit Entschiedenheit zum Ausdrucke und zur Geltung bringen, und wenn dieselben und andere um das Wohl der Jugend besorgte Bürger sich entschließen, ohne durch Denunziation Bestrafung herbeizuführen, durch warnende Mitteilung das Lehrerkollegium zu unterstützen, so ist jedenfalls in Schulorten von mäßigem Umfange mit Sicherheit zu erwarten, daß das Leben der Schüler außerhalb der Schule nicht dauernd in Zuchtlosigkeit verfallen kann."

Desgleichen folgende Auszüge aus den Ministerialerlassen vom 11. Juli und 23. November 1895:

„Schüler, die, sei es in der Schule oder beim Turnen und Spielen, auf der Badeanstalt oder auf gemeinsamen Ausflügen, kurz wo die Schule für eine angemessene Beaufsichtigung verantwortlich ist, **im Besitze von gefährlichen Waffen, insbesondere von Pistolen und Revolvern,** betroffen werden, sind mindestens mit der Androhung der Verweisung von der Anstalt, im Wiederholungsfalle aber unnachsichtlich mit Verweisung zu bestrafen."

„Die in dem Erlaß vom 11. Juli an die Eltern gerichtete Aufforderung, zur Verhütung derartiger Unvorsichtigkeiten und Unglücksfälle mitzuwirken, gilt **selbstverständlich auch für Pensionshalter,** und wenn sie dieselbe nicht beachten, so ist die den Schülern erteilte Erlaubnis, bei ihnen zu wohnen, zurückzunehmen; ebenso ist gegen auswärtige Schüler, welche gegen das Verbot der Schule derartige Waffen in ihrer Wohnung haben, nach demselben Erlaß einzuschreiten."

Das **neue Schuljahr** beginnt **Dienstag, den 12. April, früh 8 Uhr.**

Die Aufnahme von Schülern findet **Montag, den 11. April,** vormittags von **9 Uhr** ab, statt. Von den Prüflingen ist ein Impfschein bezw. (bei vollendetem 12. Lebensjahr) eine Wiederimpfungsbescheinigung, außerdem Geburts- und Taufurkunde sowie ein Abgangszeugnis der zuletzt besuchten Schule vorzulegen. Auch hat jeder zur Prüfung erscheinende Schüler Feder und Papier mitzubringen.

Der **Eintritt** in die **Sexta** erfolgt mit dem vollendeten **9.** Lebensjahr. Die zur Aufnahme in diese Klasse erforderlichen Kenntnisse sind: Geläufigkeit im Lesen deutscher und lateinischer Druckschrift; eine leserliche und reinliche Handschrift; Fertigkeit, Diktiertes ohne grobe Fehler nachzuschreiben; Sicherheit in den vier Grundrechnungsarten. In der Religion wird einige Bekanntschaft mit den biblischen Geschichten erfordert.

Zur Wahl und zum Wechsel der Pension ist die Genehmigung des Direktors erforderlich. Daher wollen sich die Angehörigen der Schüler an denselben wenden, bevor sie Verbindlichkeiten in dieser Beziehung eingehen.

Wenn ein Schüler durch Krankheit vom Schulbesuch abgehalten wird, so ist der Ordinarius möglichst bald davon in Kenntnis zu setzen. Zu einer Schulversäumnis aus anderen Gründen ist vorher Urlaub bei dem Ordinarius bezw. dem Direktor nachzusuchen. Es wird erwartet, daß solche Urlaubsgesuche nur in **wirklich dringenden** Fällen gestellt werden.

Die Abmeldung von der Schule erfolgt möglichst frühzeitig schriftlich durch den Vater oder Vormund unter Angabe der Lehranstalt, die der Schüler demnächst besuchen, oder des Berufes, den er ergreifen soll. Erfolgt die Abmeldung erst, nachdem der Unterricht des neuen Schul-Vierteljahres begonnen hat, so ist das Schulgeld für das ganze Quartal zu entrichten.

In Schulangelegenheiten ist der Direktor jeden Wochentag um 11 Uhr im Anstaltsgebäude, Burgstraße 10/11, zu sprechen.

Bromberg, den 24. März 1904.

Der Direktor.

Kesseler.

Provinzial-Schulrat und Geheimer Regierungsrat

Professor D. Hermann Polte †.

Mit wehmütiger Trauer und ernsten Gedanken stehen wir an dem frischen Hügel dieses Mannes. Sein Hinscheiden bezeichnet einen Abschnitt in der Entwickelung der höheren Schulen Posens. Und wenn die letzten 32 Jahre dieser Entwickelung eine Epoche der Blüte und des Aufschwunges geworden sind, so hat er wesentlich dazu mitgewirkt. Die Geschichte unserer Anstalt wird auf vielen Blättern von seiner helfenden, fördernden Arbeit zu erzählen haben. Auch die Lebensgeschichte jedes einzelnen ihrer Lehrer enthält ein Blatt, das von erfahrener Teilnahme, von Rat und Förderung durch ihn redet. Indem wir um sein Hinscheiden klagen, tritt sein Bild uns lebendig vor die Seele. Wir halten dies Bild in dankbarer Erinnerung fest, denn alles, was er uns war, war er uns durch seine Persönlichkeit.

Wie der Boden unseres Ostens, dem er entstammte, nicht Blüten von leuchtender Farbenpracht verschwenderisch reich hervorbringt, wie er sich aber die wertvolle Frucht in ernster Arbeit abringen läßt, so war auch das Leben des Entschlafenen solch ernstes, Früchte schaffendes Leben. Die Arbeit war der Inhalt, aber auch der Segen dieses Lebens. Es war köstlich, da es Mühe und Arbeit war. Der Leitstern aber dieser Arbeit, ihr sittlicher Impuls, war der kategorische Imperativ der Pflicht. Dies hochgespannte Pflichtbewußtsein ließ ihn die schwersten Anforderungen an sich selbst stellen. Aus diesem Pflichtgefühl erwuchs der Ernst und Nachdruck und die moralische Wirkung seiner Amtsführung. So wurde er geradezu der Typus jenes altpreußischen Beamtentums, dessen ernster, fast rigoroser Pflichterfüllung unser Staat seine Größe und charakteristische Eigenart verdankt. Im Dienst dieser Pflicht erwuchs aus der mit ihr stets verbundenen Zurückstellung der eigenen Person seine unbedingte Objektivität. War eine Sache, vielleicht gegen seinen Wunsch, entschieden, war eine Richtung ihm nicht sympathisch, aber im Rahmen der Bestimmungen zulässig, so stellte er mit Entsagung seine Wünsche zurück. So wurde die Objektivität zur Toleranz. Jede Anstalt konnte sich eine besondere Eigenart erwerben, jeder Lehrer konnte seine besonderen Gaben charakteristisch ausgestalten. Seine Toleranz war gegründet auf unbedingtes Gerechtigkeitsgefühl, sie hatte ihre Grenze an seiner unbestechlichen Wahrheitsliebe. Sein Wort galt; da gab es keine klingende Phrase, keine die Gedanken verhüllende Wortfülle. Er sah das Wesen der Dinge und sprach darum stets das Wesentliche. Das gab seiner Rede die eigentümliche Prägnanz und den Nachdruck; das gab seinen Anordnungen den praktischen Wirklichkeitscharakter. Sein durch reiche Erfahrung geschärfter Sinn für das Wirkliche und Erreichbare machte ihn noch so glänzend vorgetragenen Theorien abhold. Bisweilen war es ein kurzes, schlagendes, nicht selten humoristisches Wort, mit dem er die Erörterungen auf den Boden der Wirklichkeit zurückführte.

03857

Und alles dies Arbeiten und Sorgen war erwärmt und durchleuchtet von jener Herzensgüte, von jener Lauterkeit des Herzens, die er gern die Treue nannte, war verklärt durch das unerschütterliche Gottvertrauen, durch jenen Glauben, der als treibende und gestaltende Kraft dieses Lebens seine Stärke und Wahrheit bewies. Sein Glaube war demütig und stark. Es war der echte, evangelische Glaube. Er gab seinem Leben die Tiefe. Aus seinem Glauben allein wird sein Leben und Art und Wert seines Wirkens verständlich. Darum aber konnte sich sein Wirken nicht in seinem Amt erschöpfen. Daß das Evangelium das Heilmittel sei für die Nöte unserer Zeit, auch für die besonderen Nöte unserer Provinz, das sprach er nicht nur aus, sondern dem Evangelium entnahm er die Richtlinien seines Handelns. Das trieb ihn zur Arbeit für die Kirche, der er an leitender und einflußreicher Stelle diente. Das trieb ihn zur sozialen Arbeit der inneren Mission. Darum wird die Kirchengeschichte unserer Provinz seinen Namen mit gleicher Dankbarkeit festhalten wie die Schulgeschichte. So war er ein echter und rechter Doktor der Theologie in dem Sinne, in dem Luther von der rechten Art eines solchen geredet hat.

Das alles war er uns, dieser bürgerlich-schlichte, echt deutsche Mann mit seiner Herzensgüte, seinem starken Glauben und seiner tiefen Innerlichkeit. Wir fühlen aber in der Trauer, daß von diesem Leben bleibende, fortwirkende Impulse ausgegangen sind. Darin zeigt sich ja die Bedeutung einer Persönlichkeit, daß ein Teil ihres Wesens sich in denen offenbart, auf die sie wirkt. So wird denn noch manche Saat, die er einst ausgestreut hat, erfreulich keimen und reifen und fort und fort weitere Frucht bringen Die Aufgabe, dazu mitzuhelfen, ist sein Vermächtnis an uns. Er aber ruhet von seiner Arbeit, und seine Werke folgen ihm nach.